

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-509982
(P2002-509982A)

(43) 公表日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/20		C 0 8 G 59/20	2 H 0 2 5
B 2 9 C 67/00		B 2 9 C 67/00	4 F 2 1 3
G 0 3 F 7/027	5 0 2	G 0 3 F 7/027	5 0 2 4 J 0 3 6
7/038	5 0 3	7/038	5 0 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁)

(21) 出願番号 特願2000-541560(P2000-541560)
 (86) (22) 出願日 平成11年3月19日 (1999. 3. 19)
 (85) 翻訳文提出日 平成12年10月2日 (2000. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 1 8 4 4
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 0 7 1 1
 (87) 国際公開日 平成11年10月7日 (1999. 10. 7)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 0 5 0 , 2 7 9
 (32) 優先日 平成10年3月30日 (1998. 3. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,
 D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I
 T , L U , M C , N L , P T , S E) , A U , B R , C
 A , C N , I L , J P , K R , T R

(71) 出願人 バンティコ アクチエンゲゼルシャフト
 V a n t i c o A G
 スイス国, 4057 パーゼル クリベックシ
 ュトラーセ 200
 (72) 発明者 アナスタシオス パナイオティス, メリサ
 リス
 アメリカ合衆国, 19808 デラウェア州,
 ウィルミントン, ボール ファーム ウェ
 イ 59
 (74) 代理人 弁理士 専 経夫 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 特にステレオリソグラフ法による柔軟な硬化物品を製造するための液体放射線硬化性組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 本発明は、化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質、カチオン開始剤、ラジカル光開始剤、ならびに一分子につき反応基を少なくとも二個含むカチオン反応性変性剤の少なくとも一種またはポリエーテルポリオール成分の少なくとも一種あるいはそれらの混合物を含むステレオリソグラフ法のための組成物に関する。カチオン反応性変性剤は少なくとも約100であって約2000よりは多くない分子量を有する鎖延長セグメントの少なくとも一個を有する。ポリエーテルポリオール成分は約4000より多いか、または約4000に等しい分子量を有する。カチオン反応性変性剤およびポリエーテルポリオール変性剤の使用は、組成物の光速度、精密性および湿式リコート能力 (wetting-recoat ability) を低下させることなく、硬化物品の柔軟性および靱性を本質的に増加させる。本発明は更に、上記の組成物を化学線で処理することにより硬化製品、特に三次元造形品の製造方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 化学線硬化性およびカチオン重合性有機化合物20ないし90重量%；

b) カチオン開始剤0.05ないし12重量%；

c) 一分子につき反応基を少なくとも二個含むカチオン反応性変性剤の少なくとも一種またはポリエーテルポリオール成分の少なくとも一種あるいはそれらの混合物0.5ないし60重量%であって、該カチオン反応性変性剤が、少なくとも約100であって約2000よりは多くない分子量を有する鎖延長セグメントの少なくとも一個を有し、そして該ポリエーテルポリオール成分が、約4000より多いか、または約4000に等しい分子量を有するもの；

d) ラジカル光開始剤0ないし10重量%；

e) モノーまたはポリ（メタ）アクリレート of の少なくとも一種を含む遊離ラジカル硬化性成分0ないし40重量%；

f) 上記ポリエーテルポリオール成分とは異なるポリオール0ないし30重量%；および

g) 慣用の添加剤0ないし10重量%；

からなる液体の、放射線硬化性ステオリソグラフ法のための組成物。

【請求項2】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、70および350g/当量の間のエポキシ当量を有するエポキシ基を少なくとも二個有する固体または液体環式脂肪族ポリエポキシドの少なくとも一種またはそれらの混合物10ないし80重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、固体または液体の、脂肪族、脂環族または芳香族アルコールあるいは多塩基酸のポリグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラック、スピロ-オルトエステル化合物、オキセタン化合物であって、一分子につきカチオン反応性基を少なくとも二個有するものの少なくとも一種またはそれらの混合物3ないし70重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、ビニルエーテル基を少なくとも二個またはヒドロキシル官能化ビニルエーテルの少なくとも

一個を有する固体または液体ビニルエーテルの少なくとも一種0.5ないし40重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項5】 上記組成物が、モノーまたはポリ（メタ）アクリレート of の少なくとも一種を含む遊離ラジカル硬化性成分約3ないし40重量%を含む請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項6】 カチオン反応性変性剤およびポリエーテルポリオール変性剤が室温で固体または液体である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項7】 カチオン反応性変性剤が、グリシジルエーテル基または環式脂肪族エポキシ基またはビニルエーテル基またはスピロオルトエステル基またはオキセタン基の少なくとも一種を有する脂肪族または芳香族エポキシドを含む反応性固体または液体化合物の少なくとも一種からなる請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項8】 カチオン反応性変性剤が、エポキシドにつき少なくとも約180であって約2000よりは多くない当量を有する請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項9】 反応性変性剤のそれぞれの鎖延長セグメントが互いに独立して炭素原子数2ないし4のアルコキシ基、オキシテトラメチレンー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、飽和または不飽和炭素原子数2ないし4の炭素原子もしくはそれらの混合物の少なくとも4個であって約80個よりは多くない繰り返し単位を含む請求項7記載の硬化性組成物。

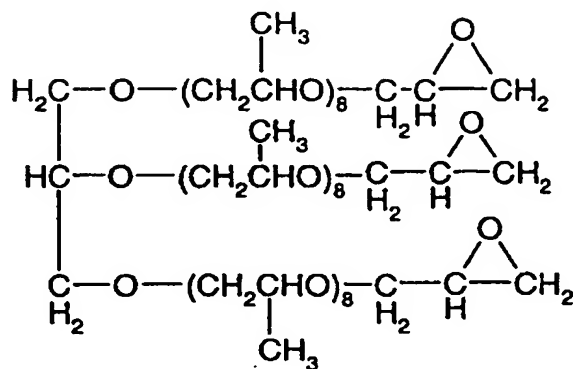
【請求項10】 カチオン反応性変性剤が、鎖延長セグメントを多数含む一分子につき平均でエポキシ基を少なくとも二個有する反応性の液体または固体の、脂肪族、脂環族または芳香族アルコールあるいは多塩基酸のグリシジルエーテル化合物の少なくとも一種であって、各鎖延長セグメントは少なくとも約100であって2000よりは多くない分子量を有する請求項7記載の硬化性組成物。

【請求項11】 カチオン反応性変性剤が、脂肪族多価アルコールまたは付加物もしくはそれらの多塩基酸のポリグリシジルエーテルであって、エポキシー、プロポキシー、イソプロポキシー、オキシテトラメチレンー、飽和または不飽和アルキルー、脂環式ー、ポリエーテルー、およびポリエステルー架橋またはそ

これらの組み合わせにより鎖延長されたものである請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】 反応性変性剤が、次式：

【化1】

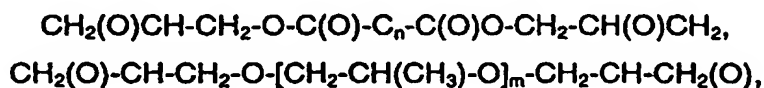


を有するポリ（イソプロポキシ化）グリセロールのトリグリシジルエーテルである請求項11記載の硬化性組成物。

【請求項13】 反応性変性剤が、一分子につきエポキシ基を少なくとも二個有するヒマシ油の二量体酸ジグリシジルエーテルエステルまたはポリグリコールポリエポキシドまたはポリグリシジルエーテルである請求項11記載の硬化性組成物。

【請求項14】 反応性変性剤が

【化2】



（式中、 n は15より大きくて150より少なく、そして m は4より大きくて50より少ない）で表される請求項13記載の硬化性組成物。

【請求項15】 n が30より大きくて50より少なく、そして m が6より大きくて15より少ない請求項14記載の硬化性組成物。

【請求項16】 上記組成物がカチオン反応性変性剤を約1ないし約60重量%含む請求項7記載の硬化性組成物。

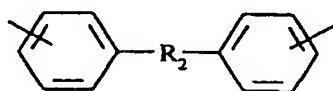
【請求項17】 ポリエーテルポリオール成分が次式：

【化3】



[式中、mはポリエーテルポリオール分子量が4000より大きい、または4000に等しくなるようなものであり、Aは、(不)飽和炭素原子数1ないし5のアルキル基、エーテルまたはエステル基を有する脂肪族または芳香族置換基により置換されたビスフェノールA、ビスフェノールF、p, m, o-ビフェニル、p-, m-, o-ヒドロキノン；以下の構造：

【化4】



(式中、R₂は-O-、-SO₂-、-CO-、-COO-、-OCH₂-、-CH₂-、(CH₃)₂C<、ならびに飽和および/または不飽和アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋の炭素原子数1ないし4の繰り返し単位1ないし100を有する脂肪族または芳香族鎖延長セグメントの少なくとも一個を表す。)のパラ、メタおよびオルト置換芳香族構造体から選択されたパラ、メタまたはオルト置換された芳香族ジオール残基を表し、R₁はCH₂CH(OH)(CR₃R₄)_n- (式中、nは1より大きい、または1に等しく、R₃およびR₄は互いに独立して-H、-CH₃、-CH₂CH₃、飽和または不飽和直鎖または分枝鎖状炭素原子数1ないし20のアルキル基、芳香族エーテル、脂環族エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋を含む脂肪族または脂環族または芳香族セグメントを表す。)を表す。)を有する請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項18】 Aが、飽和または不飽和炭素原子数1ないし20のアルキル基、エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、エステル、スルホン、スルホキシド、シロキサンおよびカーボネート架橋を

有する直鎖または分枝鎖脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール残基である請求項 17 記載の硬化性組成物。

【請求項 19】 A が、脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノール A および水素化ビスフェノール F である請求項 17 記載の硬化性組成物。

【請求項 20】 A が、芳香族環の間に柔軟なセグメントを有するビスフェノール A、ビスフェノール F、ヒドロキノン、ピフェノール、芳香族ジオールから選択された芳香族ジオール残基であり、そして R_1 が $-CH_2CH(OH)CH_2-$ である請求項 17 記載の硬化性組成物。

【請求項 21】 A が、ビスフェノール A から選択された芳香族ジオール残基であり、そして R_1 が $-CH_2CH(OH)CH_2-$ であり、m が 15 より大きい請求項 20 記載の硬化性組成物。

【請求項 22】 上記組成物が反応性ポリエーテルポリオール変性剤約 1 ないし約 45 重量%を含む請求項 21 記載の硬化性組成物。

【請求項 23】 反応性変性剤の固体または液体ポリエーテルポリオール成分が、芳香族環またはポリエステル架橋またはポリエーテル架橋を含む液体または固体ジオールまたはポリオールあるいは脂肪族、脂環族または芳香族多価アルコールの誘導体である液体または固体ジオールまたはポリオールの少なくとも一種にブレンドされるか、分散されるか、希釈されるか、または溶解される請求項 17 記載の硬化性組成物。

【請求項 24】 A が脂肪族ポリオールであり、そしてポリエーテルポリオール成分が固体または液体脂肪族ポリエーテルポリオールである請求項 17 記載の硬化性組成物。

【請求項 25】 カチオン硬化性成分が、ポリグリシジル化合物または環式脂肪族ポリエポキシドまたは芳香族環含有、エポキシクレゾールノボラック含有またはエポキシフェノールノボラック含有ポリグリシジル化合物であって一分子あたり平均で少なくとも二個のエポキシ基を有するものの少なくとも一種およびビニルエーテルをベースとする樹脂の少なくとも一種からなる混合物である請求項 1 記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、特にステレオリソグラフ法による三次元造形品の製造に適する液体放射線硬化性組成物、この組成物から硬化製品を製造する方法、および特に三次元造形品をステレオリソグラフ法により製造する方法に関する。

【0002】

ステレオリソグラフ法による複雑な造形の三次元物品の製造については、比較的以前から知られている。この技術では、連続的な二つの段階（a）および（b）の交互の繰り返しにより液体放射線硬化性組成物から所望の造形品が形成され；段階（a）では、液体放射線硬化性組成物の層であってその境界が組成物表面であるものが、形成されるべき造形品の所望の横断面積に相当する表面領域内で、この層の高さで、適当な放射、一般的に好ましくコンピュータにより制御されたレーザー光源により製造された放射により硬化され、段階（b）では、該硬化層が液体放射線硬化組成物の新しい層により被覆され、そして連続的な段階（a）および（b）は、所望の造形品のいわゆる未加工モデルが仕上げられるまで繰り返される。この未加工モデルは、一般的に、まだ十分に硬化されておらず、従って通常、後硬化を受けなければならない。

【0003】

未加工強さとも称される未加工モデルの機械的強度（弾性率、破壊強さ）は、未加工モデルの重要な特性を構成し、そして基本的に使用されるステレオリソグラフ法のための樹脂組成物の性質により決定される。ステレオリソグラフ法のための樹脂組成物の他の重要な特性には、未加工モデルの硬化に使用される放射線に関する高い感度および高い形状定義を可能にする最小カール因子が含まれる。加えて、例えば予備硬化材料層は液体ステレオリソグラフ法のための樹脂組成物により容易に湿り得るべきであり、そして当然未加工モデルだけではなく最後まで硬化された造形品もまた最適な機械的特性を有するべきである。硬化物品の更に重要な特性は、減少された柔軟性および靱性であって、破断点伸びおよびアイゾット衝撃試験により測定される。

【0004】

上述された要求の少なくとも幾つかに一致するステレオリソグラフ法のための液体放射線硬化性組成物は、例えば本分に参照として取り入れられている米国特許第5,476,748号に記載されている。そこに示されている、いわゆるハイブリッド系組成物には、遊離ラジカルおよびカチオン光重合性成分が含まれる。そのようなハイブリッド組成物は少なくとも：

- (A) 液体二官能性もしくはより高官能性のエポキシ樹脂、あるいは二官能性もしくはより高官能性のエポキシ樹脂からなる液体混合物；
- (B) カチオン光開始剤またはカチオン光開始剤の混合物；
- (C) 遊離ラジカル光開始剤または遊離ラジカル光開始剤の混合物；
- (D) 2より大きい（メタ）アクリレート官能価を有する液体ポリ（メタ）アクリレートの少なくとも一種；
- (E) 液体ジアクリレートの少なくとも一種；および
- (F) OH末端ポリエーテル、ポリエステルおよびポリウレタンからなる群から選択されたポリオール成分；を含む。

そのようなハイブリッド系は任意により、ビニルエーテルをベースとする樹脂または他のカチオン硬化成分、例えばオキセタン、スピロールトエステルを更に含む。

【0005】

市販の主なハイブリッドステレオリソグラフ法のための組成物が非常に低い破断点伸びおよびアイゾット耐衝撃性を与えることは、当業者に公知である。それらの平均値は、それぞれ約4%および0.45 ft.lb/inである。これらの組成物から得られた硬化物品は非常に脆く、迅速なプロトタイピング(prototyping)および検証型用途には全く向いていない。

【0006】

一般的に、ステレオリソグラフ法のための組成物から製造された硬化物品の脆化の問題を解決するために試みが行われている。現在まで、その努力は、アクリレートウレタンオリゴマーまたはそれらそれぞれの低分子量ポリマーを柔軟剤として使用するアクリレートをベースとする組成物に集中している。ウレタンアクリレートオリゴマーまたはポリマーは、非常に柔軟で強靱（高アイゾット耐衝撃

性)な材料であることも良く知られている。従って、これらの分子のアクリレート組成物への取り込みは、硬化物品を柔軟および強靱(耐久)にさせる。これらの努力は、Loctite Corp.による欧州特許公開公報第562, 826号に示されているウレタンアクリレート、EOS GmbH (Electro Optical Systems)による独国特許公開公報第4, 138, 309号に示されているモノマーまたはオリゴマー脂肪族ウレタン、Mitsubishi Rayon Co., Ltd.による特願平9-431498号明細書に示されている一官能性希釈モノマーおよびTakemoto Oil & Fat Co., Ltd.による特願平9-466285号明細書に示されている不飽和ウレタンのような特有の希釈剤を使用する。そのような組成物から得られた硬化物品は柔軟であり、時には1ないし1.3fit.lb/inに近い高耐衝撃性を示す。

【0007】

柔軟なアクリレートウレタン組成物の主な欠点は：1)それらの重合はラジカルの性質によるものなので、重合が大気中酸素により阻害される；2)硬化収縮が許容され得ないほど大きい；および3)特に粘度が低い場合、アクリレートウレタン化合物は皮膚に刺激性である(ステレオリソグラフ法の用途には低粘度が非常に好ましい)；ということである。アクリレートウレタン柔軟剤をハイブリッドステレオリソグラフ法のための組成物中に混入する試みは、柔軟性および靱性の向上方法として不向きである。この方法は光速度を許容され得ないレベルまで減少させる傾向がある。この光速度の減少は、エポキシ環または他のカチオン硬化化合物の重合を起こすカチオン光開始剤の分解から生じる酸がウレタン基の窒素と反応し、カチオン光重合反応の発生を阻害することによる。

【0008】

他方では、カチオンまたはハイブリッドカチオンラジカルステレオリソグラフ法のための組成物はアクリレート化学に関する上述の問題の影響を緩和し得るが、硬化物品は非常に脆く、非常に低い靱性を示す。

【0009】

ハイブリッドステレオリソグラフ法のための組成物の柔軟性を改良するために使用されてきた他の技術は、低量ないし中量範囲の分子量のジオール、トリオールまたはポリオール、特にポリエーテルポリオールの使用を伴う。この方法は長

年使用され、依然使用されている。それは、硬化物品の脆性を減少させる方法による三次元網目構造の架橋密度の減少によるものである。例として、DSM Corp.、Japan Synthetic Rubber Co.およびジャパンJapan Fine Coatings, Co., Ltd.による光硬化性ステレオリソグラフ法のための樹脂組成物についての最近の世界特許出願、WO 97/38354号（1997年10月16日）には、三次元物品の伸び率および靱性を増加させるためにポリエーテルポリオールを使用することが開示されている。これらのポリエーテルポリオールは一分子につき平均で約3またはそれより多くのヒドロキシル基を有する。提案されたポリエーテルポリオールの例には、原型の、またはエチレンオキシド鎖により延長されたグリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロースが含まれる。ポリエーテルポリオールの好ましい分子量は約100ないし2000、そしてより好ましくは約160ないし1000である。この特許はまた、“大きすぎる分子量を有するポリエーテルポリオールを使用する場合、光二次加工により得られた三次元物品の機械強度を低下させることになる”ことも開示している。

【0010】

しかし、ポリエーテルポリオールによる柔軟化方法の主な欠点は、1) 熱撓み温度、ガラス転移温度のような熱特性の猛烈な減少、2) 硬化物品の硬質性の減少、3) 硬化物品の水分および湿度の減少である。全ての上述の試みにも係らず、光速度および硬化深度が市販品としても許容され得るような柔軟で耐久性の硬化物品を製造することが可能なステレオリソグラフ法のための組成物に対する必要性が存在する。

【0011】

本発明の第一の態様は、放射線硬化性組成物を使用したステレオリソグラフ法による三次元物品の製造方法に関する。該組成物は、カチオン重合性化合物の少なくとも一種および／またはラジカル重合性化合物の少なくとも一種、カチオンおよび／またはラジカル重合のための光開始剤の少なくとも一種、ならびに一分子につき反応基を少なくとも二個含むカチオン反応性変性剤（RCM）の少なくとも一種および／またはポリエーテルポリオール（PEPO）の少なくとも一種

(RCMは少なくとも約100であって約2000よりは多くない分子量を有する鎖延長セグメントの少なくとも一個を有し、そしてPEPOは約4000より多いか、または約4000に等しい)の混合物である。放射線硬化性組成物中の固体または液体カチオン重合性化合物は、少なくとも一種の脂肪族もしくは脂環族もしくは芳香族アルコールまたは多塩基酸のグリシジルエーテル、環式脂肪族エポキシド、クレゾールエポキシノボラック、フェノールエポキシノボラック、ビニルエーテル、ラクトン、スピロールトエステル、オキセタン、アセタール、環式スルフィド、環式エーテルまたはシロキサン誘導体である。

【0012】

より好ましくは、本発明は、化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質20ないし90重量%、カチオン開始剤0.05ないし12重量%、一分子につき反応基を少なくとも二個含む反応性カチオン変成剤の少なくとも一種またはポリエーテルポリオール of の少なくとも一種またはそれらの混合物0.5ないし60重量%を含む液体放射線硬化性ステオリソグラフ法のための組成物に関する。RCMは少なくとも約100であって約2000よりは多くない分子量を有する鎖延長セグメントの少なくとも一個を有する。そしてPEPOは約4000より多いか、または約4000に等しい分子量を有する。更に組成物は任意により、10重量%までのラジカル光開始剤、モノーもしくはポリ(メタクリレート)の少なくとも一種を含む40重量%までの遊離ラジカル硬化性成分、および10重量%までの慣用の添加剤を含む。

【0013】

化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、好ましくは70および350g/当量の間のエポキシ当量を有するエポキシ基を少なくとも二個有する固体または液体環式脂肪族ポリエポキシドの少なくとも一種またはそれらの混合物20ないし80重量%を含む。他には、化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、固体または液体の、脂肪族、脂環族または芳香族アルコールあるいは多塩基酸のポリグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラック、スピロールトエステル化合物、オキセタン化合物であって、一分子につきカチオン反応性基を少なくとも二個有するものの少なくとも一種ま

たはそれらの混合物 3 ないし 70 重量%を含む。

【0014】

他の態様では、化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質は、ビニルエーテル基を少なくとも二個またはヒドロキシルもしくはエポキシ官能基化ビニルエーテル化合物の少なくとも一個を有する固体または液体ビニルエーテルの少なくとも一種 2 ないし 40 重量%を含む。

カチオン硬化性成分は、ポリグリシジル化合物または環式脂肪族ポリエポキシドまたは芳香族環含有、エポキシクレゾールノボラック含有またはエポキシフェノールノボラック含有ポリグリシジル化合物であって一分子あたり平均で少なくとも二個のエポキシ基を有するものの少なくとも一種およびビニルエーテルをベースとする樹脂の少なくとも一種からなる混合物であり得る。

硬化性組成物は、所望によりモノーまたはポリ（メタ）アクリレートの少なくとも一種を含む遊離ラジカル硬化性成分約 3 ないし 40 重量%を含む。多官能性（メタ）アクリレートは、好ましくは平均で一分子につき 2 ないし 7 の間のアクリレート基を有する。

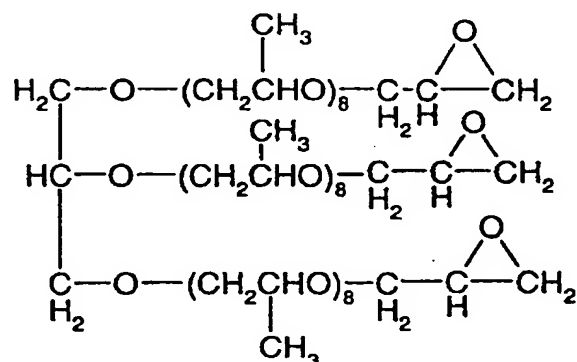
【0015】

カチオン反応性変性剤およびポリエーテルポリオール変性剤は、好ましくは室温で固体または液体である。あるいは、カチオン反応性変性剤は、グリシジル基または環式脂肪族エポキシ基またはビニルエーテル基またはスピロオルトエステル基またはオキセタン基の少なくとも一種を有する脂肪族または芳香族エポキシドを含む反応性固体または液体化合物の少なくとも一種からなる。他の対応においては、RCMは、カチオン反応性基の少なくとも一種およびヒドロキシル基の少なくとも一種を有する成分からなる。更に好ましくは、反応性変性剤は、エポキシドにつき少なくとも約 180 であって約 2000 よりは多くない当量を有するか、または反応性変性剤のそれぞれの鎖延長セグメントは、互いに独立して炭素原子数 2 ないし 4 のアルコキシ基、オキシテトラメチレンー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、飽和または不飽和炭素原子数 2 ないし 4 の炭素原子もしくはそれらの混合物の少なくとも 4 個であって約 80 個より多くない繰り返し単位を含む。

【0016】

反応性変性剤は、好ましくは一分子につき鎖延長セグメントを多数含む、脂肪族、脂環族または芳香族アルコールあるいは多塩基酸の一分子につき平均でエポキシ基を少なくとも二個有する反応性の液体または固体のグリシジルエーテル化合物の少なくとも一種であって、各鎖延長セグメントは少なくとも約100であって約2000よりは多くない分子量を有する。より好ましくは、カチオン反応性変性剤は、脂肪族多価アルコールまたは付加物もしくはそれらの多塩基酸のポリグリシジルエーテルであって、エポキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、飽和または不飽和アルキル、脂環式、ポリエーテル、およびポリエステル架橋またはそれらの組み合わせにより鎖延長されたものである。最も好ましくは、反応性変性剤は、次式：

【化5】



を有するポリ（イソプロポキシ化）グリセロールのトリグリシジルエーテルである。

【0017】

他には、カチオン反応性変性剤が、一分子につきエポキシ基を少なくとも二個有するヒマシ油の二量体酸ジグリシジルエーテルエステルまたはポリグリコールポリエポキシドまたはポリグリシジルエーテルである。

硬化性組成物は、好ましくは約0.5ないし約60重量%のカチオン性反応性変性剤を含む。

【0018】

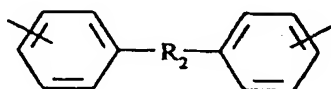
本発明の他の態様において、ポリエーテルポリオール成分は次式：

【化6】



[式中、mはポリエーテルポリオール分子量が4000より大きい、または4000に等しくなるようなものであり、Aは、(不)飽和炭素原子数1ないし5のアルキル基、エーテルまたはエステル基を有する脂肪族または芳香族置換基により置換されたビスフェノールA、ビスフェノールF、p、m、o-ビフェニル、p-、m-、o-ヒドロキノン；以下の構造：

【化7】



(式中、 R_2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $(CH_3)_2C<$ 、ならびに飽和および/または不飽和アルキル、アルコキシ、アリルオキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋の炭素原子数1ないし4の繰り返し単位1ないし100を有する脂肪族または芳香族鎖延長セグメントの少なくとも一個を表す。)のpara、metaおよびortho置換芳香族構造体から選択されたpara、metaまたはortho置換された芳香族ジオール残基を表し、 R_1 は $CH_2CH(OH)(CR_3R_4)_n-$ (式中、nは1より大きい、または1に等しく、 R_3 および R_4 は互いに独立して $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、飽和または不飽和直鎖または分枝鎖状炭素原子数1ないし20のアルキル基、芳香族エーテル、脂環族エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋を含む脂肪族または脂環族または芳香族セグメントを表す。)を表す。]を有する。

【0019】

Aは、飽和または不飽和炭素原子数1ないし20のアルキル基、エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、エステル、スル

ホン、スルホキシド、シロキサンおよびカーボネート架橋を有する直鎖または分枝鎖脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール残基であり得る。あるいはAは、脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAおよび水素化ビスフェノールFであり得る。好ましくは、Aは、芳香族環の間に柔軟なセグメントを有するビスフェノールA、ビスフェノールF、ヒドロキノン、ビフェノール、芳香族ジオールから選択された芳香族ジオール残基であり、そして R_1 は $-CH_2CH(OH)CH_2-$ である。より好ましくは、Aは、ビスフェノールAから選択された芳香族ジオール残基であり、そして R_1 は $-CH_2CH(OH)CH_2-$ であり、mは15より大きい。

【0020】

上記組成物は、好ましくは反応性ポリエーテルポリオール変性剤約0.5ないし約45重量%を含む。

反応性変性剤の固体または液体ポリエーテルポリオール成分は、芳香族環またはポリエステル架橋またはポリエーテル架橋を含む液体または固体ジオールまたはポリオールあるいは脂肪族、脂環族または芳香族多価アルコールの誘導体である液体または固体ジオールまたはポリオールの少なくとも一種にブレンドされるか、分散されるか、希釈されるか、または溶解される。

硬化性組成物は更に液体または固体ポリヒドロキシル化合物0.5ないし40重量%を含み得る。ポリヒドロキシル化合物は、脂肪族、脂環族または未置換の脂環族基を有し得る。他には、ポリヒドロキシル化合物は、分子中に芳香族炭素原子環を有し得る。

【0021】

本発明は更に、上記組成物を化学線で処理する、硬化性製品の製造方法に関する。更に好ましくは、本発明は、上述の放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成することによる三次元造形品の製造方法に関する。段階(a)で製造された少なくとも部分的に硬化された層を次いで該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆する。所望の造形を有する

製品が形成されるまで段階 (a) および (b) を繰り返す。所望により、得られた製品を後硬化する。

【0022】

本発明のこれら、および他の態様は単独でか、または組み合わせで行われ得る。本発明の他の態様は、本発明の開示の再検討により、当業者に明白であろう。

本発明の新規組成物には、最も広い意味で、カチオン硬化性化合物の少なくとも一種、カチオン硬化性化合物のための光開始剤、およびカチオン反応性変性剤またはポリエーテルポリオール変性剤の混合物を含む。更に所望により組成物は、少なくとも一種の遊離ラジカル硬化性化合物、遊離ラジカル光開始剤／増感剤およびヒドロキシ基含有化合物を含む。

【0023】

カチオン硬化性液体または固体化合物は迅速にポリグリシジル化合物または環式脂肪族ポリエポキシドまたはエポキシクレゾールノボラックまたはエポキシフェノールノボラック化合物になり得、そして平均的に一分子につきエポキシ基（オキシラン環）を一個より多く有する。そのような樹脂は、脂肪族、芳香族、環式脂肪族、芳香族脂肪族または複素環式構造を有し得、それらは側鎖としてエポキシ基を含むか、またはこれらの基は脂肪族または複素環式環系の一部を形成する。これらの型のエポキシ樹脂は一般的な表現で公知であり、市販品として入手可能である。

【0024】

ポリグリシジルエステルおよびポリ (β -メチルグリシジル) エステルが、適当なエポキシ樹脂の一例である。一分子につきカルボキシル基を少なくとも二個有する化合物とエピクロロヒドリンまたはグリセロールジクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリンとを反応させることにより上記ポリグリシジルエステルを得ることができる。反応は塩基の存在下、都合よく行われる。一分子につきカルボキシル基を少なくとも二個有する化合物は、この場合、例えば、脂肪族ポリカルボン酸、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸または二量化もしくは三量化リノレン酸であり得る。しかしながら、同様に、環式脂肪族ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル

酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸または4-メチルヘキサヒドロフタル酸も使用することが可能である。芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸またはポリメリット酸を使用することも可能であり、また他のカルボキシル末端付加物、例えばトリメリット酸付加物とポリオール、例えばグリセロールまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンとのものを使用することもできる。

【0025】

ポリグリシジルエーテルまたはポリ(β -メチルグリシジル)エーテルもまた同様に使用され得る。該ポリグリシジルエーテルは、アルカリ条件下または続くアルカリ処理が伴う酸触媒の存在下において、遊離アルコール性水酸基および／またはフェノール性水酸基を少なくとも2個含む化合物と適当な置換型エピクロロヒドリンを反応させることにより得ることができる。このタイプのエーテルは例えば非環式アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびより高級なポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオールまたはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ビストリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールならびにポリエピクロロヒドリンから誘導され得る。しかしながら、適当なグリシジルエーテルは環式脂肪族、例えば1,3-もしくは1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンまたは1,1-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキセ-3-エンからも得られ、あるいはそれらはN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンまたはp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)ジフェニルメタンのような芳香核を含む。

【0026】

特に重要なポリグリシジルエーテルまたはポリ(β -メチルグリシジル)エーテルの代表は、フェノール；単核のフェノール、例えばレスルシノールまたはヒ

ドロキノンあるいは多核のフェノール、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)の両方、あるいは酸性条件下で得られるフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物、例えばフェノールノボラックおよびクレゾールノボラックをベースとするものである。これらの化合物は本発明のためのエポキシ樹脂として特に好ましく、特にビスフェノールAおよびビスフェノールF、ならびにそれらの混合物をベースとするジグリシジルエーテルである。

ポリ(N-グリシジル)化合物は同様に本発明の目的に適当であり、例えば、エピクロロヒドリンとアミノ水素原子を少なくとも2個有するアミンの反応生成物の脱塩化水素化により得ることができる。これらのアミンは、例えばn-ブチルアミン、アニリン、トルイジン、m-キシリレンジアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、またはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンであってよい。しかしながら、ポリ(N-グリシジル)化合物の他の例には、シクロアルキレンウレア、例えばエチレンウレアまたは1,3-プロピレンウレアのN,N'-ジグリシジル誘導体ならびにヒダントイン、例えば5,5-ジメチルヒダントインのN,N'-ジグリシジル誘導体が含まれる。

本発明ではカチオン硬化性樹脂として、ポリ(S-グリシジル)化合物、例えばエタン-1,2-ジオールまたはビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテルのようなジチオールから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体も適当である。

【0027】

エポキシ基が脂環式または複素環式環系を形成するエポキシ化合物の例は、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタンジグリシジルエーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチル-シクロヘキシルメチル 3

、4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、ジ(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ヘキサンジオエート、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン-カルボキシレート)、エタンジオールジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、ビニルシクロヘキサンジオキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシドまたは2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-1,3-ジオキサンを含む。

【0028】

しかしながら、1,2-エポキシド基が異なる複素原子または官能基に結合しているエポキシ樹脂を使用することも可能である。これらの化合物の例は、4-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル/グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントインまたは2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンが含まれる。

また、例えば上記のもののようなエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂のための硬化剤の前反応された液体付加物の使用もあり得る。

新規組成物におけるエポキシ樹脂の液体混合物の使用もまた、もちろん可能である。

【0029】

エポキシ樹脂化合物の他のカチオン重合有機物質の例は、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタンおよび3,3-ジクロロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタンおよびビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタンのようなオキセタン化合物；テトラヒドロフランおよび2,3-ジメチル-テトラヒドロフランのようなオキシラン化合物；トリオキサン、1,3-ジオキサランおよび1,3,6-トリオキサンシクロオクタンのような環式アセタール化合物； β -プロピオラクトンおよび ϵ -カプロラクタムのような環式ラクトン化合物；エチレンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィドおよびチオエピクロロヒドリンのようなチラン(thiirane)化合物；1,3-プロピ

レンスルフィドおよび3, 3-ジメチルチオタンのようなチオタン化合物を含む。

【0030】

ステレオリソグラフ法のための組成物に使用され得るビニルエーテルには、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、第三ブチルビニルエーテル、第三アミルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、テトラエチレングリコールビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、アミノプロピルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、アルキルビニルエーテルおよび3, 4-ジヒドロピラン-2-メチル 3, 4-ジヒドロピラン-2-カルボキシレートが含まれる。市販されている鎖延長ビニルエーテルには、Pluriol-E200ジビニルエーテル(PEG200-DVE)、ポリ-THF290ジビニルエーテル(PTHF290-DVE)およびポリエチレングリコール-520メチルビニルエーテル(MPEG500-VE)(全てBASF Corp.製)が含まれる。ヒドロキシル官能化されたビニルエーテルには、ブタンジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、エチレングリコールモノビニルエーテル、ヘキサンジオールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテルが含まれる。

【0031】

ステレオリソグラフ法に適当であり、ハイブリッドの柔軟なステレオリソグラフ組成物に使用され得るビニルエーテルのもう一つの重要な種類は、本明細書に参照として取り入れられている米国特許第5, 506, 087号に含まれるもの

全てである。より好ましくは、商標名Vectomer 4010、Vectomer 5015、Vectomer 4020の下、AlliedSignalから市販品として入手可能であるビニルエーテルである。

他のカチオン硬化性化合物には、エポキシ化合物とラク톤を反応させることにより製造されるスピロオルトエステル；エチレン系不飽和化合物、例えばビニルシクロヘキサン、*n*-ビニル-2-ピロリドンおよびその種々の誘導体、イソブチレンおよびポリブタジエン、ならびに上記化合物の誘導体が含まれる。

望まれる特性に依存して、上記カチオン重合性化合物は単独で、またはそれらの二種もしくはそれより多くからなる混合物として使用され得る。

【0032】

本発明で使用され得る付加的なカチオン硬化性の市販製品には；Uvacure 1500、Uvacure 1501、Uvacure 1502、Uvacure 1530、Uvacure 1531、Uvacure 1532、Uvacure 1533、Uvacure 1534、Uvacure 1561、Uvacure 1562（全てUCB Radcure Corp. (Smyrna, Georgia)の市販製品）；UVR-6105、UVR-6100、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216(Union Carbide Corp.)、ビスフェノールAエポキシ液体樹脂であるAraldite GYシリーズ、ビスフェノールAエポキシ固体樹脂であるAraldite CTおよびGTシリーズ、ビスフェノールFエポキシ液体であるAraldite G YおよびPYシリーズ、環式脂肪族エポキシドAraldite CY 179およびPY 284、Araldite DYおよびRD反応性希釈剤シリーズ、エポキシクレゾールノボラックのAraldite ECNシリーズ、エポキシフェノールノボラックのAraldite EPNシリーズ（全てCiba Specialty Chemicals Corp.の市販製品）、Shell Corp.のHeloxyおよびEponシリーズ、柔軟な脂肪族およびビスフェノールA液体または固体エポキシ樹脂のDERシリーズ、エポキシノボラック樹脂のDENシリーズ（全てDow Corp.の市販製品）、Celoxide 2021、Celoxide 2021P、Celoxide 2081、Celoxide 2083、Celoxide 2085、Celoxide 2000、Celoxide 3000、Glycidole、AOEX-24、Cyclomer A200、Cyclomer M-100、Epolead GT-300、Epolead GT-302、Epolead GT-400、Epolead 401、Epolead 403、(Daicel Chemical Industries Co., Ltd.)、Epicoat 828、Epicoat 812、Epicoat 872、Epicoat CT 508、(Yuka Shell Co., Ltd.)、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KR

M-2200、KRM-2720、KRM-2750 (Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.)が含まれる。

【0033】

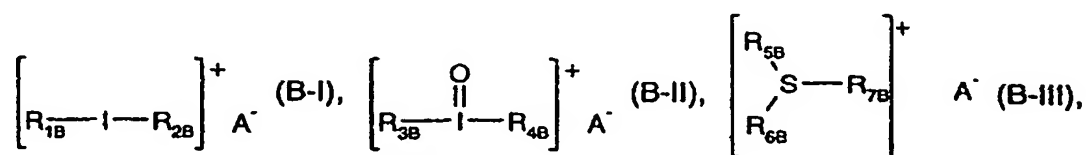
本発明を実施するためのエポキシ樹脂のために、公知で工業的に試験されたカチオン光開始剤のホストを使用することも可能である。これらの光開始剤の例は弱求核性アニオンによるオニウム塩である。それらの例は、例えば米国特許公開公報第3,708,296号に記載されているように、ハロニウム塩、ヨードシル塩またはスルホニウム塩、スルホキシニウム塩またはジアゾニウム塩である。他のカチオン光開始剤はメタロセン塩である。

更なる一般的なオニウム塩開始剤および／またはメタロセン塩についての概説は、本明細書に参照として取り入れられている“UV-Curing, Science and Technology” (編集者: S.P. Pappas, Technology Marketing Corp., 642 Westover Road, Stamford, Connecticut, USA) または “Chemistry & Technology of UV & EB Formulations for Coatings, Inks & Paints” 第3巻 (P. K. T. Oldring編) に提案されている。

【0034】

好ましい組成物は、カチオン光開始剤として次式 (B-I)、(B-II) または (B-III)

【化8】



〔式中、 $\text{R}_{1\text{B}}$ 、 $\text{R}_{2\text{B}}$ 、 $\text{R}_{3\text{B}}$ 、 $\text{R}_{4\text{B}}$ 、 $\text{R}_{5\text{B}}$ 、 $\text{R}_{6\text{B}}$ および $\text{R}_{7\text{B}}$ は互いに独立して、未置換の、または適当な基により置換された炭素原子数6ないし18のアリール基を表し、そして A^- は CF_3SO_3^- または式 $[\text{LQ}_{m\text{B}}]^-$ (式中、Lはホウ素原子、リン原子、ヒ素原子またはアンチモン原子を表し、Qはハロゲン原子を表すか、または基アニオン LQ_m^- の中のQのいくつかはヒドロキシル基も表して得、そしてmBは1まで増加されたLの原子価に相当する。) で表されるアニオンを表す。〕で表される化合物を含む。

【0035】

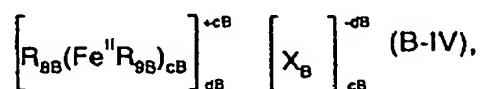
この文脈における炭素原子数6ないし18のアリール基の例は、フェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基である。適当な基に存在するこれらの置換基は、アルキル基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、第二ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基または種々のペンチル基もしくはヘキシル基異性体、アルコキシ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基またはヘキソキシ基、アルキルチオ基、好ましくは炭素原子数1ないし6のアルキルチオ基、例えばメチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基またはヘキシルチオ基、原子、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子、アミノ基、シアノ基、ニトロ基またはアリールチオ基、例えばフェニルチオ基である。好ましいハロゲン原子Qの例は、塩素原子および、特にフッ素原子である。好ましいアニオン LQ_{mB} は、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- および $SbF_5(OH)^-$ である。

特に好ましい組成物は、カチオン光開始剤として式(B-III) (式中、 R_{5B} 、 R_{6B} および R_{7B} はアリール基を表し、アリール基は特にフェニル基またはナフチル基、またはこれら二種の基の混合物である。)で表される化合物を含むものである。

【0036】

更に好ましい組成物は、光開始剤として次式(B-IV)

【化9】



(式中、 cB は1または2であり、 dB は1、2、3、4または5であり、 X_B は非求核性アニオン、特に PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ および $n-C_8F_{17}SO_3^-$ を表し、 R_{8B} は π -アレーン基を表し、そして R_{9B} は π -アレーン

ン基のアニオン、特にシクロペンタジエニル基のアニオンを表す。)を含むものである。

【0037】

R_{8B} としての π -アレーン基および R_{9B} としての π -アレーン基のアニオンの例は、欧州特許公開公報第0 094 915号に見られる。 R_{8B} として好ましい π -アレーン基の例は、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メトキシベンゼン、メチルナフタレン、ピレン、ピリレン、スチルベン、ジフェニレンオキシドおよびジジフェニレンスルフィドである。クメン、メチルナフタレンまたはスチルベンは特に好ましい。非求核性アニオン X^- の例は、 FSO_3^- 、有機スルホン酸のアニオンの、カルボン酸の、またはアニオン LQ_{mB}^- のアニオンである。好ましいアニオンは部分的フルオローもしくはパーフルオロー脂肪族、または部分的フルオローもしくはパーフルオロー芳香族カルボン酸、例えば $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ 、 $n-C_8F_{17}SO_3^-$ から、あるいは特に部分的フルオローもしくはパーフルオロー脂肪族、または部分的フルオローもしくはパーフルオロー芳香族有機スルホン酸、例えば $C_6F_5SO_3^-$ から誘導されるか、あるいは好ましくは、アニオン LQ_{mB}^- 、例えば BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- および $SbF_5(OH)^-$ を表す。好ましくは、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_2F_5SO_3^-$ 、 $n-C_3F_7SO_3^-$ 、 $n-C_4F_9SO_3^-$ 、 $n-C_6F_{13}SO_3^-$ および $n-C_8F_{17}SO_3^-$ である。

【0038】

酸化剤との組み合わせでメタロセン塩も使用され得る。そのような組み合わせについては欧州特許公開公報第0 126 712号に記載されている。

光収率を増加させるために、開始剤の種類に依存して、増感剤を使用することも可能である。これらの例は、多環式芳香族炭化水素または芳香族ケト化合物である。好ましい増感剤の特例は欧州特許公開公報第0 153 904号に記載されている。

【0039】

更に好ましい市販のカチオン光開始剤は、UVI-6974、UVI-6970、UVI-6960、UV

I-6990(Union Carbide Corp.製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(Sartomer Corp.製)、Adekaoptomer SP-150、SP-151、SP-170、SP-171(Asahi Denka Kogyo Co., Ltd.製)、Irgacure 261(Ciba Specialty Chemicals Corp.)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(Nippon Soda Co, Ltd.)、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103(Midori Chemical Co, Ltd.)である。最も好ましくは、UVI-6974、CD-1010、UVI-6970、Adekaoptomer SP-170、SP-171、CD-1012およびMPI-103である。上記カチオン光開始剤は、個々に、または二種もしくはそれより多くの組み合わせで使用され得る。

【0040】

適当な照射を与える遊離ラジカルを形成する全ての種類の光開始剤を使用することが可能である。遊離ラジカル光開始剤の代表例は、ベンゾイン、例えばベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテルおよびベンゾインアセテート、アセトフェノン、例えばアセトフェノン、2,2-ジメトキシアセトフェノンおよび1,1-ジクロロアセトフェノン、ベンジル、ベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールおよびベンジルジエチルケタール、アントラキノン、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-第三ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンおよび2-アミルアントラキノン、ならびにまたトリフェニルホスフィン、ベンゾイルホスフィンオキシド、例えば2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド(登録商標Luzirin TP0)、ビスアシルホスフィンオキシド、ベンゾフェノン、例えばベンゾフェノンおよび4,4'-ビス(N,N'-ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、チオキサントンおよびキサントン、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、キノキサリン誘導体または1-フェニル-1,2-プロパンジオン2-O-ベンゾイルオキシム、1-アミノフェニルケトンまたは1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、フェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンおよび4-イソプロピルフェニル1-ヒドロキシイソプロピルケトンであって、これらの全ては公知化合物である。

【0041】

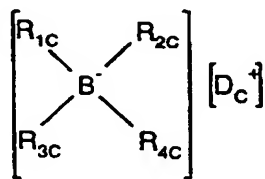
光源としてのHe/Cdレーザーとの組み合わせで慣用に使用される特に適当な遊離ラジカル光開始剤は、アセトフェノン、例えば2,2-ジアルコキシベンゾフェノンおよび1-ヒドロキシフェニルケトン、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンまたは2-ヒドロキシイソプロピルフェニルケトン(=2-ヒドロキシ-2,2-ジメチルアセトフェノン)であるが、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンである。

アルゴンイオンレーザーが使用される場合に一般的に使用される光開始剤の種類はベンジルケタール、例えばベンジルジメチルケタールを含む。特に、使用される光開始剤は、 α -ヒドロキシフェニルケトン、ベンジルジメチルケタールまたは2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドである。

【0042】

適当な光開始剤の更なる種類は、化学線照射の吸収、ならびにアクリレートの重合を開始し得る遊離ラジカル形成が可能であるイオン染料-対イオン化合物である。この場合、イオン染料-対イオン化合物を含む新規組成物は、400ないし700nmの調整可能な波長範囲で可視光により、より可変的に硬化され得る。イオン染料-対イオン化合物およびその作用機構は公知であり、例えば米国特許第4,751,102号、第4,772,530号および第4,772,541号に記載されている。適当なイオン染料-対イオン化合物は、アニオン染料-ヨドニウムイオン錯体、アニオン染料-ピリリウムイオン錯体および特に次式：

【化10】



(式中、 D_c^+ はカチオン染料を表し、そして R_{1c} 、 R_{2c} 、 R_{3c} および R_{4c} は互い

に独立して、それぞれアルキル基、アリール基、アルカリール基、アリル基、アルアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、脂環族または未置換もしくは置換複素環式基を表す。) で表されるカチオン染料-ボレートアニオン化合物である。基 R_{1c} ないし R_{4c} に関する好ましい定義は、例えば欧州特許公開公報第0 2 2 3 5 8 7号から理解される。

【0043】

光開始剤として、新規組成物は、好ましくは1-ヒドロキシフェニルケトン、特に1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを含む。

遊離ラジカルおよびカチオン光開始剤は有効量、すなわち組成物の全量を基準として0.1ないし12、特に0.5ないし9重量%の量で添加される。通常、レーザー光線が使用されるリソグラフィ法に新規組成物を使用する場合、組成物の吸収能に関して、光開始剤の種類および濃度により適合されることは極めて重要であり、そのような方法では、通常のレーザー速度における硬化深度は約0.1ないし2.5mmである。

新規混合物は、種々の波長の放射線を放射するUV/VIS光源をより良好に利用するため、種々の放射線照射に対して異なる感応性の種々の光開始剤も含み得る。これに関連して、種々の光開始剤に関して、使用された放射線により等しい光学吸収が発生するように選択され、そのような濃度で使用されることが有利である。

【0044】

任意の遊離ラジカル硬化性成分は、好ましくは少なくとも一種の固体または液体ポリ(メタ)アクリレート、例えば、二、三、四または五官能価モノマーまたはオリゴマー脂肪族、環式脂肪族または芳香族アクリレートまたはメタクリレートからなる。該化合物は、好ましくは200ないし500の分子量を有する。

適当な脂肪族ポリ(メタ)アクリレートの例は、ヘキサ-2,4,6-トリオール、グリセロールまたは1,1,1-トリメチロールプロパン、エトキシ化またはプロポキシ化グリセロールまたは1,1,1-トリメチロールプロパンのトリアクリレートおよびトリメタクリレート、ならびにトリエポキシド化合物、例えば上記チオールのトリグリシジルエーテルと(メタ)アクリル酸とを反応さ

せることにより得られるヒドロキシル基含有トリ（メタ）アクリレートである。

例えばペンタエリスリトールテトラアクリレート、ビストリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリアクリレートまたは一メタクリレートあるいはジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレートまたは一メタクリレートを使用することも可能である。

【0045】

例えば、多官能性ウレタンアクリレートまたはウレタンメタクリレートを使用することも付加的に可能である。これらのウレタン（メタ）アクリレートは当業者に公知であり、公知の方法で、例えばヒドロキシ1-末端ポリウレタンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させることにより、またはイソシアネート末端プレポリマーとヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとを反応させてウレタン（メタ）アクリレートとすることにより製造され得る。

適当な芳香族トリ（メタ）アクリレートの例は、三価フェノールおよびヒドロキシル基を3個含むフェノールまたはクレゾールノボラックのトリグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との反応生成物である。

本発明で使用される（メタ）アクリレートは公知化合物であり、それらのいくつかは市販品として入手可能であり、例えばSARTOMER 社からの製品名称、例えば登録商標SR 295、登録商標SR 350、登録商標SR 351、登録商標SR 367、登録商標SR 399、登録商標SR 444、登録商標SR 454または登録商標SR 9041である。

【0046】

好ましい組成物は、遊離ラジカル硬化性成分がトリ（メタ）アクリレートまたはペンタ（メタ）アクリレートを含むものである。

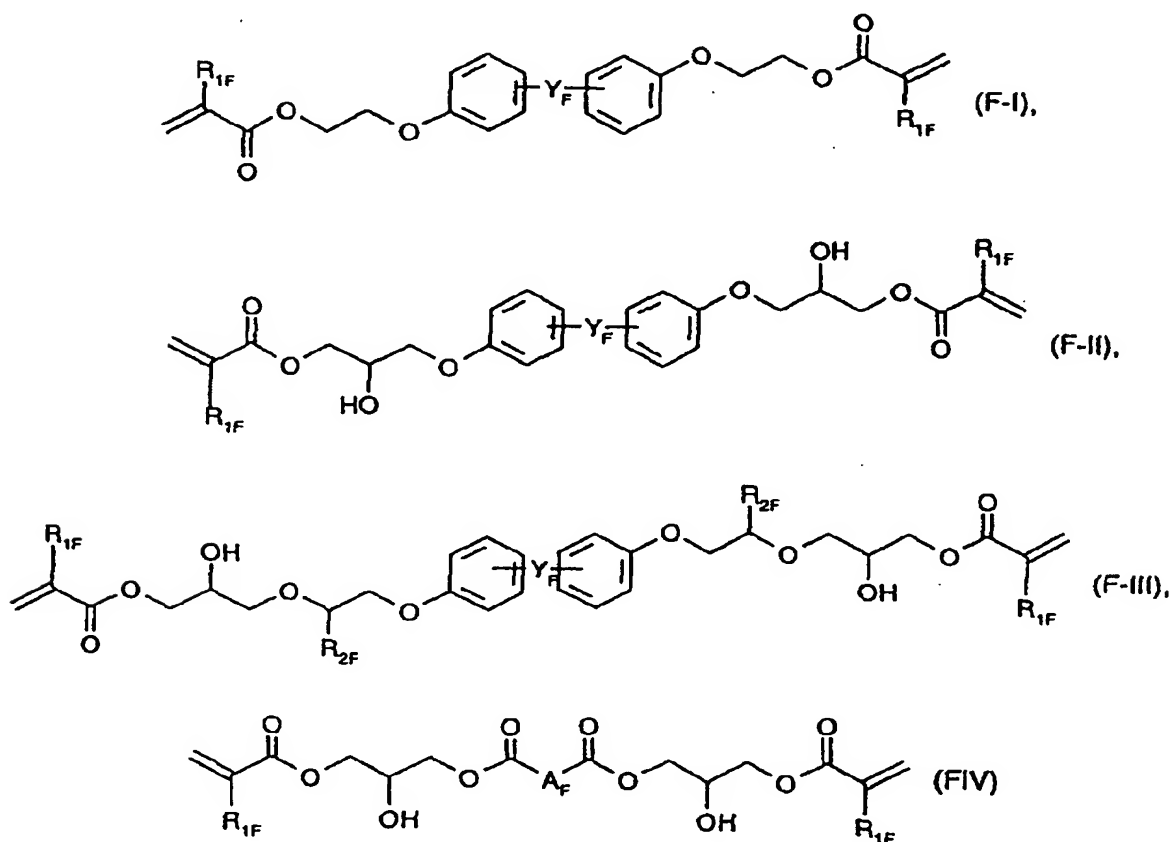
ジ（メタ）アクリレートの適当な例は、環式脂肪族ジ（メタ）アクリレートまたは芳香族ジオール、例えば1，4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン、2，2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）メタン、ヒドロキノン、4，4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールA、エトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールFあるいはエトキシ化またはプロポキシ化ビスフェノールSである。この種のジ（メ

タ) アクリレートは公知であり、それらのいくつかは市販で入手可能である。

【0047】

使用され得る他のジ(メタ)アクリレートは、次式(F-I)、(F-II)、(F-III)または(F-IV)

【化11】

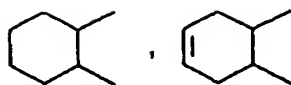


〔式中、 R_{1F} は水素原子またはメチル基を表し、 Y_F は直接結合、炭素原子数1ないし6のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 R_{2F} は炭素原子数1ないし8のアルキル基、未置換の、もしくは炭素原子数1ないし4のアルキル基、ヒドロキシル基もしくはハロゲン原子により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、または式 $-CH_2-OR_{3F}$ (式中、 R_{3F} は炭素原子数1ないし8のアルキル基またはフェニル基を表す。

)で表される基を表し、そして

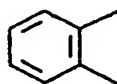
A_F は次式

【化12】



および

【化13】

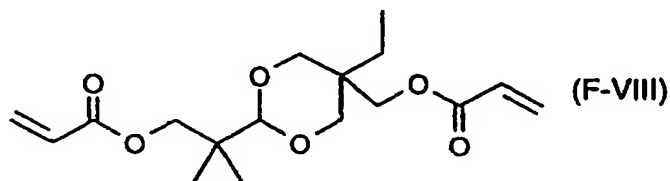
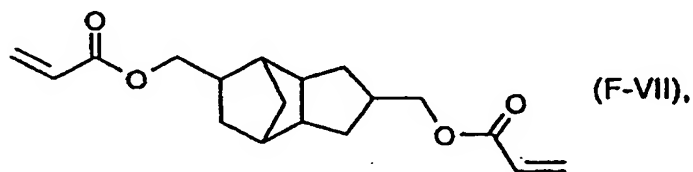
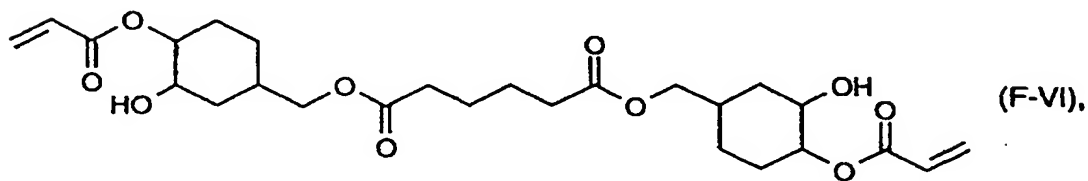
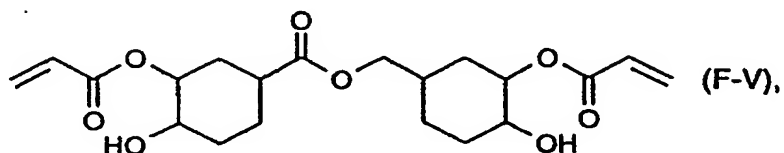


で表される基から選択された基を表す。】で表される化合物である。

【0048】

可能なジ(メタ)アクリレートの更なる例は、次式(F-V)、(F-VI)、(F-VII)および(F-VIII)

【化14】



で表される化合物である。

式 (F-I) ないし (F-VII) で表されるこれらの化合物は公知であり、いくつかは市販品として入手可能である。それらの製造に関しては、欧州特許公開公報第 0 6 4 6 5 8 0 号にも記載されている。

【0049】

これらの多官能性モノマーの市販で入手可能な製品の例は、KAYARAD R-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、T MPTA、THE-330、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-21、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、R-011、R-300、R-205 (Nippon Kayaku Co., Ltd.)、Aronix M-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400 (Toagosei Chemical Industry Co, Ltd.)、Light acrylate BP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A (Kyoisha Chemical Industry Co., Ltd.)、New Frontier BPE-4、TEICA、BR-42M、GX-8345 (Daichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)、ASF-400 (Nippon Steel Chemical Co.)、Ripoxy SP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060 (Showa Highpolymer Co., Ltd.)、NK Ester A-BPE-4 (Shin-Nakamura Chemical Industry Co., Ltd.)、SA-1002 (Mitsubishi Chemical Co., Ltd.)、Viscoat-195、Viscoat-230、Viscoat-260、Viscoat-310、Viscoat-214HP、Viscoat-295、Viscoat-300、Viscoat-360、Viscoat-GPT、Viscoat-400、Viscoat-700、Viscoat-540、Viscoat-3000、Viscoat-3700 (Osaka Organic Chemical Industry Co., Ltd.)である。

【0050】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分 (a) が、一分子につき少なくとも 3 個のエポキシ基を有する多官能性脂肪族、脂環族または芳香族グリシジルエーテルである成分 (a1) の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。成分 (a1) は硬化物品の側壁仕上げおよび液体組成物のウェットリコート能力(wet recoatability)を改良する。より好ましい組成物は、100および2000の間のエポキシ当量 (EEW) を伴う一分子につき少なくとも 3 個のエポキシ基を有する多官能性脂肪族、脂環族または芳香族グリシジルエーテルである成分 (a1) を含む。最も好ましくは、100および800の間の

EEW量を有するものである。例として、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、約140ないし160のEEWを有するShell Corp.製Heloxy 48は、最も好ましいポリグリシジルエーテル化合物の一種である。その分子中に少なくとも3個のエポキシ基を有する多官能性グリシジルエーテルは、組成物の全カチオン成分の約2および90重量%の間で含まれてよい。より好ましくは約5ないし約60重量%の間である。最も好ましくは7ないし40重量%の間である。

【0051】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分(a)が一分子につき少なくとも2個のエポキシ基を有する脂環族ポリエポキシドである成分(a2)の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。より好ましい組成物は、モノマー純度が80%以上で成分(a2)を含む。例としては、種々の程度の純度を有する3,4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ECEC)は種々の販売元から購入できる。好ましくはCiba Specialty Chemicals Corporation製Araldite CY179(ここでは、ECECは、数パーセントの二量体または約10%もしくはそれより少ないオリゴマーを含む。)。より好ましくは、Union Carbide Corp.製UVR6105(ここでは、ECECは、Araldite CY 179よりも少ないパーセントのオリゴマーを含む。)。成分(a2)の純度が増加するにつれ、粘度は低下する。出願人は成分(a2)に関して、より高い純度およびより低い粘度範囲は、全液体組成物の改良された光速度を導く。好ましい組成物は5ないし80重量%の間で成分(a2)を含む。より好ましい組成物は、20および75重量%の間で成分(a2)を含む。最も好ましい組成物は、25ないし70重量%の間で成分(a2)を含む。

【0052】

本発明によると、放射線硬化性およびカチオン重合性有機成分(a)が一分子につき少なくとも2個のエポキシ基を有する固体または液体エポキシクレゾールノボラックである成分(a3)の少なくとも一種を任意により含むことが好ましい。成分(a3)のエポキシ当量は100ないし400グラム/当量の間である。成分(a3)の好ましい量は3および80重量%の間である。より好ましい量

は6ないし75重量%の間である。最も好ましい量は10ないし40重量%の間である。

好ましいビニルエーテルは、その分子中に脂肪族、芳香族または脂環族部分を有するものである。またヒドロキシル官能基化されたビニルエーテルも好ましい。ビニルエーテル成分の好ましい量は1ないし40重量%の間である。より好ましい量は3ないし30重量%の間である。最も好ましい量は4ないし20重量%の間である。

【0053】

本発明によると、放射線硬化性およびラジカル重合性有機成分(e)が0.5ないし40重量%の量で含まれることが好ましい。より好ましい組成物は、成分(e)を7ないし30重量%の間で含む。最も好ましい組成物は、成分(e)を8ないし20重量%の間で含む。最も好ましい組成物は、2よりも大きい(メタ)アクリレート官能性を有する液体または固体ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも一種4ないし10重量%およびジ(メタ)アクリレートの一種もしくはそれより多く4ないし10重量%を含む。

【0054】

本発明によると、放射線硬化性組成物が固体または液体ポリオール成分(f)の少なくとも一種0.5ないし40重量%を任意に含むことが好ましい。より好ましい組成物は、ポリエステル、カプロラクタム、ポリエーテル、ポリアルキレン、ポリシロキサン誘導体またはそれらの混合物を有する脂肪族または脂環族多価アルコールからなる成分(f)を含む。最も好ましくは、それらの分子中に芳香族炭素環を有する物質、特に少なくとも二個のヒドロキシル基を有するフェノール系化合物、エチレンオキシド、プロピレンオキシドまたはエチレンおよびプロピレンオキシドと反応される少なくとも二個のヒドロキシル基を有するフェノール系化合物、80より多くない炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシ化合物、少なくとも一個のヒドロキシル基および少なくとも一種のエポキシド基を有する化合物、またはそれらの混合物からなるポリオール成分(f)である。ポリオール成分(f)のより好ましい量は、3および30重量%の間、最も好ましい量は5および25重量%の間である。

【0055】

好ましい組成物は、カチオン光開始剤またはカチオン光開始剤の混合物を0.1ないし12重量%の間で成分(b)を含む。より好ましい組成物は、0.2ないし9重量%の間で成分(b)を含む。最も好ましい組成物は、0.25ないし8重量%の間で成分(b)を含む。成分(d)に関して、遊離ラジカル光開始剤または遊離ラジカル光開始剤の混合物が0.1ないし10重量%の間で含まれることが好ましい。より好ましい組成物は、0.3ないし5重量%の間で成分(d)を含む。最も好ましい組成物は、0.4ないし4重量%の間で成分(d)を含む。

好ましい、より好ましい、そして最も好ましい組成物は添加剤または反応希釈剤を0ないし10重量%の間で含み得る。

【0056】

ここで、新規組成物は更に、カチオン反応性変性剤(エポキシ、ビニルエーテル、スピロオルトエステルまたはオキセタンをベースとするもの)またはポリエーテルポリオール成分を含む。カチオン反応性変性剤成分は、液体組成物の光速度を落とすことなく、または硬化物品の水抵抗を落とすことなく硬化物品に柔軟性および耐衝撃性を分与する。選択されたカチオン反応性変性剤は、少なくとも二官能性化合物であるべきであり、より好ましくは少なくとも約1000であって2000より大きくない分子量を有する鎖延長セグメントを少なくとも一種含む一分子につき平均で少なくとも二個のカチオン反応性基を有する脂肪族、脂環族および/または芳香族化合物である。それぞれの鎖延長セグメントは、主分子の心部または主鎖によりエポキシド環またはビニルエーテル基または他のカチオン反応性基が結合した有機または無機鎖である。エポキシドあたりの当量は約180および約2000の間を変化し得る。ビニルエーテル基あたりのまたは他のカチオン硬化性基あたりの当量は約100および1600の間で変化し得る。別の態様では、RCMは、少なくとも一個はカチオン反応性基であり、少なくとも一個はヒドロキシルまたはエポキシ基である二個の反応性基からなる。例にはポリエチレングリコールモノビニルエーテルおよびポリアルキレンアルコールモノ(ポリ)ビニルエーテルが含まれる。

【0057】

カチオン反応性基を二個より多く、および相当数の鎖延長セグメントを有するカチオン反応性変性剤は好ましい。好ましい鎖延長セグメントは、(不)飽和未置換脂肪族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された(不)飽和脂肪族、未置換環式脂肪族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された環式脂肪族、未置換芳香族または炭素原子数1ないし10のアルキル基もしくは炭素原子数1ないし10のアルコキシ基により置換された芳香族、飽和および不飽和ポリエステル、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリカーボネート、ポリアルキレンエーテルである。4ないし60の繰り返し炭素原子数2ないし4のアルコキシ基、例えばイソプロピル基、プロパキシ基、およびエトキシ基を有する鎖延長セグメントが最も好ましい。同様に、芳香族エポキシドに関して、グリシジルエーテル基と多価アルコールの芳香族核の間の鎖延長セグメントは、少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有するべきである。

【0058】

少なくとも約100であって2000より多くない分子量を有する鎖延長セグメントを有するポリグリシジルエステルおよびポリ(β -メチルグリシジル)エステルが好ましい。分子中に少なくとも二個のカボキシ基を有する化合物とエピクロロヒドリン、グリセロールジクロロヒドリンまたは β -メチルエピクロロヒドリンとを反応させることにより上記化合物を得ることができる。同様に、環式脂肪族ポリカルボン酸、例えばテトラヒドロフタル酸を使用することも可能である。

芳香族ポリカルボン酸、例えばフタル酸、ピロメリット酸、または他のカルボキシル末端付加物、例えばトリメリット酸とポリオール、例えばグリセロールまたは2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのものを使用することも可能である。

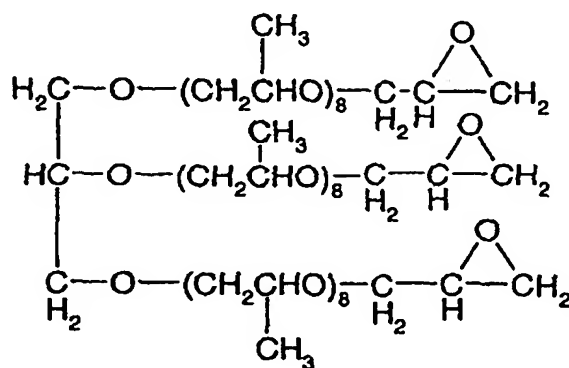
少なくとも約400であって5000より多くない分子量を有する鎖延長セグメントを有するエポキシ化油(例えば Union Carbide FLEXOL, LOEまたはEP0)

も好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤である。

【0059】

より好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤は、多価アルコールまたは付加物もしくはそれらの多塩基酸であってアルキレンオキシドを有するものの液体または固体ポリグリシジルエーテル（例えば、グリシジルエーテル基につき5および14個の間のイソプロピル基により鎖延長されたグリセロールのトリグリシジルエーテル）である。また炭素原子数約15ないし約150の間の脂肪族主鎖を有する二量体酸ジグリシジルエーテル、例えば脂肪族主鎖を有する炭素原子数約34の登録商標Heloxyl 71、約4および50の間にイソプロポキシ単位を含む主鎖を有するポリグリコールジエポキシド、例えば約7個のイソプロポキシ単位を含む登録商標Heloxyl 32、ヒマシ油のポリグリシジルエーテル、例えば登録商標Heloxyl 505も好ましく、これらの製品は全てShell Corp., Houston, TX により市販品で入手可能である。最も好ましいエポキシをベースとするカチオン反応性変性剤は、以下の構造：

【化15】



を有するポリプロポキシ化グリセロールのトリグリシジルエーテルであって、Shell Company, Houston, TX から商標名Heloxyl 84の名称の下、市販品として入手可能である。

【0060】

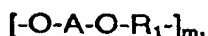
他の好ましいカチオン反応性変性剤は液体または固体ビニルエーテル、例えばポリアルキレングリコールジ（ポリ）ビニルエーテル、ポリアルコキシビニルエーテルであって多価アルコールのもの、ポリアルコキシアルコールモノ（ポリ）

ビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル；また少なくとも一種の鎖延長セグメントにより鎖延長された環式脂肪族または芳香族（ジ）ポリビニルエーテルをベースとする。好ましい鎖延長セグメントは、飽和および／または不飽和未置換脂肪族または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された脂肪族、未置換の環式脂肪族または炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された環式脂肪族、未置換の芳香族炭素原子数 1 ないし 10 のアルキル基もしくは炭素原子数 1 ないし 10 のアルコキシ基により置換された芳香族、飽和および不飽和ポリエステル、ポリエーテル、ポリシロキサン、ポリシラン、ポリカーボネート、ポリアルキレンエーテルである。ビニルエーテルをベースとするカチオン反応性変性剤は少なくとも二官能性であるべきである。炭素原子数 2 ないし 4 のアルコキシ基の繰り返しを 4 ないし 80 個有する鎖延長セグメント、例えばイソプロポキシ、プロポキシおよびエトキシが最も好ましい。

【0061】

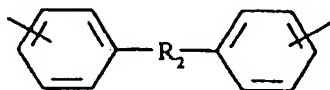
反応性ポリエーテルーポリオール変性剤（PEPO）成分は室温で個体または液体であり得、そして好ましくは以下の式：

【化16】



（式中、mはPEPOの分子量が約4000より大きい、または4000に等しくなるようなものである。）を特徴とする。Aはパラー、メターまたはオルトー置換された芳香族ジオール残基を表し、該芳香族ジオールは、好ましくは、脂肪族または芳香族置換基により置換されたビスフェノールA、ビスフェノールF、p、m、o-ビフェニル、p-、m-、o-ヒドロキノン；以下の構造：

【化17】



〔式中、 R_2 は直接結合、または $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-OCX_1X_2-$ 、 $-CX_1X_2-$ （式中、 X_1 および X_2 は互いに独立して水素原子および炭素原子数1ないし3のアルキル基であり得る。）を表す。〕のpara、metaおよびortho置換芳香族構造体である。

上記化学構造の芳香族環の置換基は、互いに独立して水素原子、炭素原子数1ないし5のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、エステル基およびヒドロキシ基であり得る。

【0062】

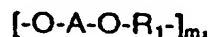
他には、Aは未置換もしくは置換された（不）飽和脂肪族または脂環族または芳香族ジオール残基であって、1ないし100の繰り返し炭素原子数1ないし4のアルキル基またはアルコキシ基、エーテル基、オキシテトラメチレン基、エステル基、スルホン基、スルホキシド基、シロキサン基およびカルボネート基を有する飽和および／または不飽和鎖延長セグメントに結合したものであり得る。該ジオール残基のための置換基は炭素原子数1ないし6のアルキル基および炭素原子数1ないし6のアルコキシ基である。脂環族ジオールの好ましい例は、水素化ビスフェノールAおよび水素化ビスフェノールFを含む。

【0063】

R_1 は次式： $-CH_2CH(OH)(CR_3R_4)_n-$ （式中、 n は1より大きい、または1に等しく、 R_3 および R_4 は互いに独立して水素原子、炭素原子数1ないし8のアルキル基、炭素原子数5ないし12の環式脂肪族、炭素原子数5ないし12の芳香族環であって、芳香族エーテル、脂肪族エーテル、炭素原子数2ないし4のアルコキシ基、オキシテトラメチレン基、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋を含むものを表す。）で表現され得る。

より好ましくは、ポリエーテルポリオール変性剤は次式：

【化18】



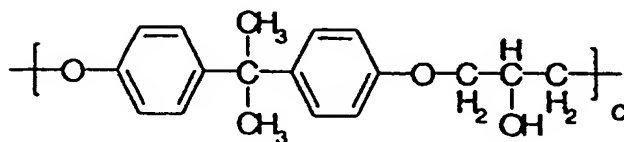
（式中、ポリエーテルポリオールの分子量は約4000より大きい、または約4000に等しく、Aは芳香族ジオール残基を表し、そして R_1 は $-CH_2CH$ （

OH) CH₂-を表す。) で表される構造を有する。

【0064】

最も好ましくは、PEPOは次式：

【化19】



(式中、cは約15ないし60である。) で表される構造を有するポリアリールエーテルポリオール変性剤である。上述のポリマー構造体の末端基は製造過程における原料の供給比、反応条件、および原料の純度に依存している。末端基は、特有の化学および用途を基礎として仕上げられ得る。PEPOは室温で液体または固体であり得る。最も好ましいPEPOはPKHM-85X、PKHC、PKHH、PKHJ、PKHM-30、PKHM-301、PKFE (全てPhenoxy Specialties, Corp., NC 製) である。これら特有の候補は10000および20000の間の分子量を有する。特有の性質または適合性の程度を分与するために、PEPOを一般的なトリオールまたはポリオールに溶解または希釈して、柔軟剤および強化剤として適当な低ないし高粘度中間体を形成させてもよい。例として、Paphen PKHM-85Xは固体パフェンフェノキシと液体の一般的なポリオールの混合物である。

【0065】

組成物の極性に依存して、カチオン反応性変性剤が液体硬化性組成物と非常に相溶性であるように鎖延長セグメントを選択できる。そのような選択は、伸びおよび耐衝撃性における改良の点において結果をもたらすだけでなく、改良されたりコート能力(recoatibility)および望ましくない相分離現象の抑制の点においても結果をもたらす。わずかに極性の液体組成物の場合、鎖延長セグメントはエトキシまたはプロポキシまたはイソプロポキシまたはオキシテトラメチレンまたはそれらの誘導体であってよい。高い柔軟性に加えて、組成物中に水抵抗の分与を必要とする場合、芳香族または炭化水素またはイソプロポキシまたは低エーテル含有鎖延長剤が最も好ましい。

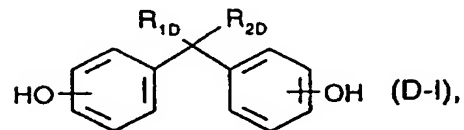
【0066】

カチオン反応性変性剤およびポリエーテルポリオール変性剤は、好ましくは全組成物中に、約0.5%ないし約60重量%の間で、より好ましくは約1%ないし50重量%の間で、最も好ましくは約2%ないし30重量%の間で存在する。固体または液体反応性カチオン変性剤およびポリエーテルポリオール変性剤は単独で、または混合物で使用されてよい。

【0067】

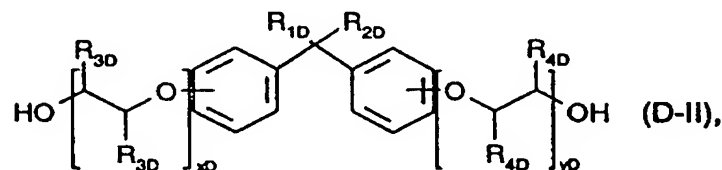
新規組成物は、ジヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシベンゼンおよび次式 (D-I) :

【化20】



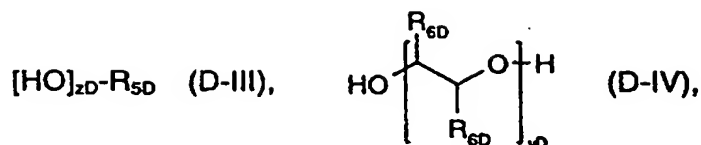
(式中、 R_{1D} および R_{2D} は水素原子またはメチル基を表す。) で表される化合物 ; 次式 (D-II) :

【化21】



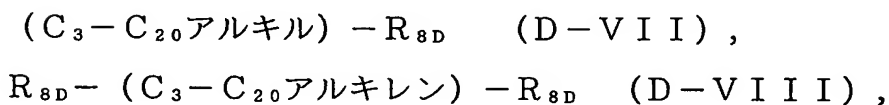
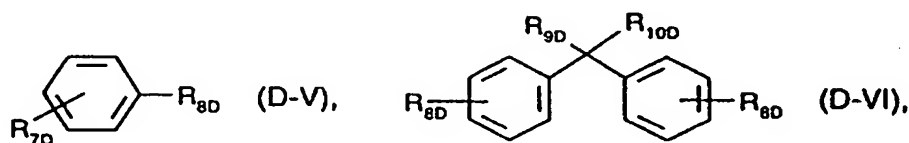
(式中、 R_{1D} および R_{2D} はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し ; R_{3D} および R_{4D} は全て互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、そして x_D および y_D はそれぞれ1ないし15の整数である。) で表される化合物 ; トリメチロールプロパン、グリセロール、ヒマシ油および次式 (D-III) および (D-IV) :

【化22】

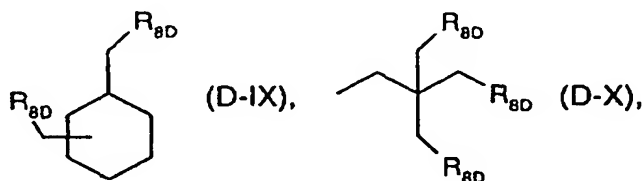


(式中、 R_{5D} は非分枝鎖状または分枝鎖状(zD)価の炭素原子数2ないし20のアルカン残基、好ましくは炭素原子数2ないし20アルカン残基、好ましくは(zD)価の炭素原子数2ないし6のアルカン残基を表し、全ての R_{6D} は互いに独立して水素原子またはメチル基を表し、 zD は1ないし4の整数であり、そして vD は2ないし20の整数である。)で表される化合物; および、また、次式(D-V)、(D-VI)、(D-VII)、(D-VIII)、(D-IX)および(D-X):

【化23】

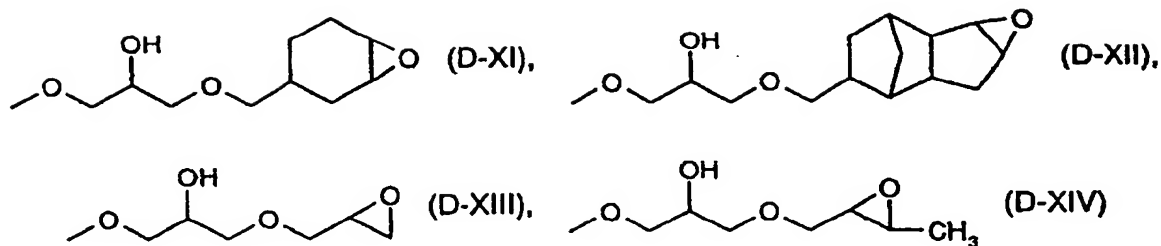


【化24】



(式中、 R_{7D} 、 R_{9D} および R_{10D} はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、そして、それぞれ R_{8D} は次式(D-XI)、(D-XII)、(D-XIII)および(D-XIV):

【化25】



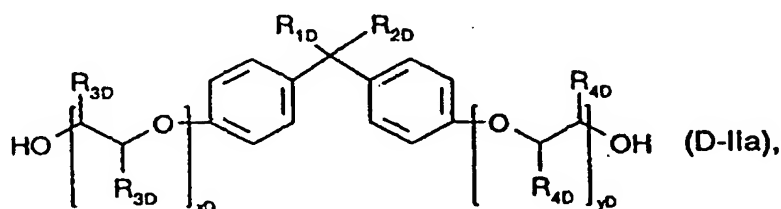
で表される基から選択された基を表す。) で表される化合物；からなる群から選択された化合物の少なくとも一種を任意に含む。

上記式 (D-I)、(D-II)、(D-V)、(D-VI) および (D-IX) の化合物は、好ましくはそれぞれ 1, 4 誘導体またはビス-1, 4 誘導体である。式 (D-I) ないし (D-X) の化合物およびそれらの製造方法は当業者に公知である。

【0068】

任意のポリオール成分は、(D2) 少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有するフェノール系化合物であって、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、またはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドと反応するものからなり得、特に次式 (D-IIa)：

【化26】



(式中、 R_{1D} および R_{2D} は両方水素原子または両方メチル基を表し； R_{3D} および R_{4D} は全て互いに独立して、それぞれ水素原子またはメチル基を表し、そして x_D および y_D はそれぞれ 1 ないし 15 の整数である。) で表される化合物からなり得る。

【0069】

任意のポリオール成分は、少なくとも一種の脂肪族多価アルコールと少なくとも一種の一塩基酸、多塩基酸、またはフェノールとをエステル化することにより

得られるヒドロキシル基含有ポリエステル化合物、および少なくとも一種のラクトン化合物および少なくとも一種の一塩基酸、多塩基酸、またはフェノールとのエステル化反応を通して得られるヒドロキシル基含有ポリエステルも含み得る。上記脂肪族多価アルコールとしては、例えば1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールを使用できる。上記一塩基酸としては、例えばギ酸、酢酸、ブチルカルボン酸および安息香酸を使用できる。上記多塩基酸としては、例えばアジピン酸、テレフタル酸、フタル酸無水物およびトリメリック酸を使用できる。上記フェノールとしては、例えばフェノール、p-ノニルフェノール、ビスフェノールAおよびビスフェノールFを使用できる。上記ラクトンとしては、例えば β -プロピロラクトンおよび ϵ -カプロラクトンを使用できる。他の適当な化合物はオリゴおよびポリエステル、例えばトリメチロールプロパントリエステルとカプロラクトンをベースとするカプロラクトン、Union carbide Corp.のTone 0301およびTone 0310またはTone 02xxシリーズを含む。

【0070】

上記ポリエステルポリオールとしては、Bayer Corp.のDesmophenシリーズ、King Industries, Corp.のK-Flexシリーズ、Ruco Polymer Corp.のRucoflexシリーズ、Witco Corp.のFomrezシリーズおよびSolvay Corp.のCapaシリーズも使用できる。ヒドロキシル基含有ポリエステルを単独で、または望ましい特性に関係して二種もしくはそれより多くとの組み合わせで使用することもできる。任意のポリオール成分は、ヒドロキシ官能化ポリエーテルアルコール、例えばアルコキシル化トリメチロールプロパン、アルコキシル化ビスフェノールA、アルコキシル化ビスフェノールF、ポリテトラメチレンエーテルグリコールであってポリブチレングリコールとして公知であるもの（分子量：250および9000の間）、特にプロポキシル化、イソプロポキシル化およびエトキシ化化合物、ポリエチレングリコール-200または-600等も含み得る。ポリエーテルアルコールは、Bayer Corp.のDesmophen U&LおよびMutanolシリーズ、Dow Corp.のVoranolシ

リーズおよびArco Corp.のArcoシリーズ(LHT28, LHT42, E786)も含み得る。ポリオール的好ましい分子量は、約100ないし2000、そしてより好ましくは約160ないし1000である。ポリオール濃度は、0および30重量%の間で変化してよい。

【0071】

好ましい態様において、ハイブリッドカチオンおよびラジカル硬化性組成物は任意のポリオール成分を含まない。ヒドロキシル含有化合物がステレオリソグラフ方に使用されるハイブリッド組成物の必要成分であることは広く受け入れられている。組成物があるパーセントのジオール、トリオールまたはポリオールを含まない限り、エポキシ配合物は高程度まで硬化および後硬化しないと考えられていた。ジオールまたはポリオールの存在は、非常に良好な機械および熱特性を有するUV硬化物品を得るための主要因子であると考えられていた。ヒドロキシル基はエポキシ開環の間にエポキシ基と反応し、そして三次元網目構造の形成に寄与する。DSM Corp., Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Japan Fine Coatings Co., Ltd.による最近の特許出願 WO 97/38354号(1997年10月16日)には、臨界点以上ではハイブリッド液体組成物にジオールまたはトリオールまたはポリオール成分が存在することが極めて重要であることが開示されている。この特許明細書には、“ポリオール成分の比率が低すぎる場合、光硬化を特徴的に進展させることの目的は達成され得ず、その場合、その樹脂組成物からは形状および特性に関して十分な安定性を有する三次元物品は製造され得ない。”ことも開示されている。ここでは、本出願人は、ジオールまたはトリオールまたはポリオールのないハイブリッドエポキシ組成物を光重合することにより良好な機械および熱特性を有する高い架橋網目構造を得ることができた。これまで、そして以下の実施例に記載されたカチオン反応性および／またはポリアリールエーテルポリオール変性剤を使用することにより、ステレオリソグラフ法に使用されたポリオールを含有しない液体ハイブリッド組成物は容易に柔軟化され得る。

【0072】

必要であれば、本発明によるステレオリソグラフ用途のための樹脂組成物は、

本発明の効果に不利な影響が及ぼされない限り、他の材料を適当な量で含んでよい。そのような材料の例には、上記カチオン重合性有機物質の他にラジカル重合性有機物質；感熱性重合開始剤；種々の樹脂用添加剤、例えば着色剤、例えば顔料および染料、消泡剤、均染剤、増粘剤、難燃剤および酸化防止剤；充填剤、例えばシリカ、アルミナ、ガラス粉末、セラミック粉末、金属粉末および変性樹脂が含まれる。ラジカル重合性有機物質の特例には、限定されないが、熱により重合する化合物であって、その感熱性重合開始剤に特開昭57-49613号公報および特開昭58-37004号公報に記載の脂肪族オニウム塩を含むものが含まれる。

【0073】

本発明に使用されるべき充填剤は反応性または非反応性、有機または無機、粉末状、繊維状または薄片状物質である。有機充填剤材料の例は、ポリマー化合物、熱可塑性樹脂、コアーシェルの、アラミド、ケブラー、ナイロン、架橋ポリスチレン、架橋ポリ（メチルメタクリレート）、ポリスチレンまたはポリプロピレン、架橋ポリエチレン粉末、架橋フェノール系樹脂粉末、架橋尿素樹脂粉末、架橋メラミン樹脂粉末、架橋ポリエステル樹脂粉末および架橋エポキシ樹脂粉末である。無機充填剤の例は、ガラスまたはシリカビーズ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、ガラスまたはシリカ泡体、ケイ酸ジルコニウム、酸化鉄、ガラス繊維、アスベスト、珪藻土、ドロマイト、粉末金属、酸化チタン、パルプ粉末、カオリン、変性カオリン、水和化カオリン金属充填剤、セラミックおよび複合物である。有機および／または無機充填剤の混合物も使用できる。

【0074】

好ましい充填剤の更なる例は、微結晶性シリカ、結晶性シリカ、非晶性シリカ、アルカリアルミノシリケート、長石、ウールアストナイト、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス粉末、アルミナ三水和物、表面処理されたアルミナ三水和物、ケイ酸アルミナである。好ましい充填剤は一般的に入手可能である。最も好ましい充填剤材料は無機充填剤、例えばイムシル(Imsil)、ノバサイト(Novasite)、マイカ、非晶性シリカ、長石およびアルミナ三水和物である。光硬化性組成物から沈降する傾向が低いため、マイカは充填剤として非常に魅力的である。そ

れはUV光に対して透過性であるので入射光を屈折または反射する傾向が低く、良好な寸法安定性および熱抵抗性を提供する。

【0075】

本発明によるステレオリソグラフ法のための樹脂組成物に使用されるべき充填剤は、カチオンまたはラジカル重合のどちらも阻害せず、充填されたSL組成物はステレオリソグラフ法に適するような比較的低い粘度を有するという要求を満足させなければならない。これらの充填剤は単独で、または望ましい性能に依存してそれらの二種またはそれより多くの混合物として使用されてよい。本発明に使用される充填剤は、中性酸性または塩基性であってよい。充填剤粒子サイズは用途および望ましい樹脂特性に依存して変化してよい。それは50ナノメートルおよび50マイクロメートルの間で変化してよい。

【0076】

充填剤材料は任意により種々の化合物カップリング剤により表面処理され得る。例には、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが含まれる。最も好ましいカップリング剤は、Osi Chemicals Corp.および他の試薬会社から市販品として入手可能である。

充填される充填剤は、充填される樹脂組成物の全量に関して、好ましくは約0.5ないし約90重量%、より好ましくは約5ないし約75重量%、最も好ましくは約5ないし約60%重量である。

【0077】

新規組成物は公知の方法で、例えば個々の成分を予備混合し、次いでこれらの予備混合物を混合することにより、または攪拌容器のような慣用の装置を使用して、光の不存在下で、そして望ましかば僅かに高められた温度で全成分を混合することにより製造され得る。

【0078】

新規組成物は化学線照射により、例えば電子ビーム、X線、UVまたはVIS光により、好ましくは280ないし650nmの波長範囲の放射線で重合され得

る。HeCd、アルゴンまたは窒素のレーザービームおよびまた金属蒸気およびNdYAGレーザーが特に適当である。本発明は、ステレオリソグラフ法に使用されるべき、既存の、または開発下にある種々のタイプのレーザー、例えば固体状態、アルゴンイオン、ヘリウムカドミウムレーザー等を通して伸展される。それぞれ選択された光源に関して、適当な光開始剤を選択すること、および適当であれば増感を行うことが必要であることは当業者には明白である。重合されるべき組成物中への放射線浸透深度およびまた作用速度は、吸収係数および光開始剤濃度と直接的に比例関係にあると認識されている。ステレオリソグラフ法において、遊離ラジカルまたはカチオン粒子の形成を最高数まで上げ、そして重合されるべき組成物への放射線浸透深度を最深とし得る、それらの光開始剤を使用することが好ましい。

【0079】

付加的に本発明は、上述の組成物が化学線により処理される硬化製品を製造する方法に関する。例えば、これに関して、新規組成物を粘着剤として、コーティング材料として、フォトレジストとして、例えばソルダーレジストとして、または迅速なプロトタイピングのために、しかし特にステレオリソグラフ法のために使用することが可能である。新規組成物をコーティング材料として使用する場合、木材、紙、金属、セラミックまたは他の表面上に得られるコーティングは透明で硬質である。コーティング厚は大きく変化することができ、例えば0.01mmないし約1mmであり得る。新規混合物を使用して、印刷回路のリリーフイメージまたは印刷版を直接、混合物の照射により、例えば適当な波長のコンピュータ制御されたレーザービームの方法により、またはフォトマスクおよび適当な光源を使用することにより、製造することが可能である。

【0080】

上記方法のある特別な態様は、三次元造形品のステレオリソグラフ法による製造方法であって、造形品が連続段階(a)および(b)を交互に繰り返すことにより新規組成物から製造される方法であり；段階(a)では、その領域が組成物の表面である組成物の層は、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で、この層の高さで、適当な放射線により硬化され、そし

て段階（b）では、新しい硬化層を液体放射線硬化性組成物の新しい層で被覆し、所望の造形を有する製品が形成されるまで、この連続段階（a）および（b）は繰り返される。この方法では、使用される放射線源は、好ましくはレーザービームであり、特に好ましくはコンピュータ制御されているものである。

【0081】

一般的に、その中で、まだ十分な強度を示さない、いわゆる未加工モデルが得られる上記の初期放射線硬化は、続いて熱および／または更なる照射による造形品の最終硬化が行われる。

本出願において、それに反する記述がいずれもない場合、“液体”との表現は“室温で液体”との表現に等しく、室温とは一般的に5および45℃の間、好ましくは15ないし30℃の間の温度であると理解される。

【0082】

実施例：

本発明の代表的な態様を実施例として記述するが、本発明は決してそれらに限定されない。以下の実施例1では、全ての部は重量によるものである。

チバ スペシャルティ ケミカルズ コーポレイション（カリフォルニア州ロサンゼルス）（Ciba Specialty Chemicals Corporation, Los Angeles, California）から入手可能な原樹脂SL520は多官能価エポキシ樹脂、ビニルエーテルをベースとする樹脂、およびポリアクリレート成分の混合物の混合物である。カチオン反応性変性剤はヘロキシ（Heloxy）84、イソプロポキシ架橋8個からなる鎖延長セグメントを有するグリセロールのトリグリシジルエーテルである。ヘロキシ（Heloxy）84は、シェル コーポ.（テキサス州ヒューストン）（Shell Corp., Houston, TX）の市販製品である。ポリアリールエーテルポリオール反応性変性剤、PEPOは、ビスフェノールAとエピクロロヒドリンとのコポリマーまたはホモポリマーである。それは、フェノキシ スペシャルティ コーポ.（Phenoxy Specialties Corp., NC）のパフェン（Paphen）PKHM-85X という商標の下で市販製品である。製造者により提供された情報によると、それは固体ポリエーテルポリオールパフェンと液体の市販ポリオールとの混合物である。

【0083】

実施例に示された実施例に示された配合物は、均一な組成物が得られるまで、種々の成分の粘度に依存して20および80℃の間で撹拌することにより、成分を混合することにより製造される。ほとんどの組成物は、約25ないし30℃の室温で混合される。配合物に関連する物理的データが以下の通り得られる。

配合物の機械的特性は、Hd/Cdレーザーで製造された三次元試験試料で決定される。特に、（光速度を測定するための）ウインドウバン、ドッグボーン(dogbone)およびアイソット衝撃試験試料は、3DシステムSL250/30ステレオリソグラフ機において、325nmで放射されるヘリウムカドミウムレーザーを使用することにより製造された。破断点伸びを測定するために、12センチメートルの長さのドッグボーン4本を製造した。耐衝撃性バーは0.15インチの厚さを有し、自動ノッチ機でノッチされた。ドッグボーンおよびアイソットバーを紫外線エネルギーにより90分間、慣用のUV後硬化装置において後硬化した。

【0084】

配合物の感光性は、いわゆるウインドウバンで決定される。この決定において、異なるレーザーエネルギーを使用して単層試験試料は製造され、得られた層厚は測定される。結果の層厚を、使用された照射エネルギーの対数に対してグラフ上にプロットし、“作用曲線”を作成する。この曲線の傾斜はDpと表現される（ミリメートルまたはミルで与えられる）。曲線がx軸と交差するときのエネルギー値はEcと表現される（そして、これは材料のゲル化が生じるエネルギーである：P. Jacobs著, Rapid Prototyping and Manufacturing, Soc. of Manufacturing Engineers, 1992, p. 270を参照せよ）。

【0085】

実施例1

液体樹脂組成物1は原樹脂100%からなる。液体組成物2および3は、それぞれヘロキシ(Helox)84またはパフエン(Paphen)85X 17%と原樹脂83%とを混合し、45℃で3時間混合物を撹拌することにより製造される。その後、三種の液体組成物全部をステレオリソグラフ機SL250/30でヘリウムカドミウムレーザーを使用して評価した。実験データを表1に示す。

【表 1】

樹脂番号		D p ミル	E c (mJ/cm ²)	破断点 伸び %	アイゾット 耐衝撃性 ft. lb/in.
1	原樹脂	5.43	7.80	1.20	0.35
2	RCM	6.14	6.53	8.5	0.65
3	PEPO	5.88	5.56	18	0.84

カチオン反応性変性剤を含む樹脂番号2は、選択された原樹脂番号1と比べて、破断点伸びにおいて7倍以上の改良を示すことが表1から見られる。更に、アイゾット耐衝撃性は、原樹脂に対して85%まで改良されている。同様に、PEPOを含む樹脂番号3は原樹脂と比べて、破断点伸びにおいて15倍の改良およびアイゾット耐衝撃性において140%の改良を示す。上述の反応性変性剤を使用することによる伸びおよび耐衝撃性における増加は、慣用柔軟剤の添加の通常の結果である減少した光速度を犠牲にして現れるものではない。その上、比較すると、光速度は増加している。表1は、カチオン反応性変性剤およびPEPO含有化合物からなる樹脂番号2および3のDp値は、それぞれ原樹脂番号1に関する相当する値よりも高く、そしてそれらのEc値はより低いことを示している。これらの数は、カチオン反応性変性剤またはPEPOを含有する柔軟化された変性樹脂が原樹脂よりも高い光速度を示すことを証明する。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年4月4日(2000.4.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

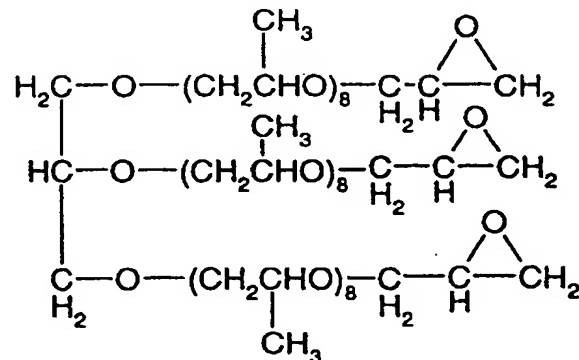
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 a) 化学線硬化性およびカチオン重合性有機化合物20ないし90重量%；
b) カチオン開始剤0.05ないし12重量%；
c) 次式

【化1】



- で表されるカチオン反応性変性剤の少なくとも一種または4000より多いか、または4000に等しい分子量を有するポリエーテルポリオール成分の少なくとも一種0.5ないし60重量%；
d) ラジカル光開始剤0ないし10重量%；
e) モノーまたはポリ(メタ)アクリレート of の少なくとも一種を含む遊離ラジカル硬化性成分0ないし40重量%；
f) 上記ポリエーテルポリオール成分とは異なるポリオール0ないし30重量%；および

g) 慣用の添加剤 0 ないし 10 重量% ;

からなる、三次元造形品を製造するための液体放射線硬化性組成物。

【請求項 2】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、70 および 350 g/当量の間のエポキシ当量を有するエポキシ基を少なくとも二個有する固体または液体環式脂肪族ポリエポキシドの少なくとも一種またはそれらの混合物 10 ないし 80 重量%を含む請求項 1 記載の組成物。

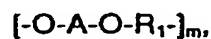
【請求項 3】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、固体または液体の、脂肪族、脂環族または芳香族アルコールあるいは多塩基酸のポリグリシジルエーテル、エポキシクレゾールノボラック、エポキシフェノールノボラック、スピロオルトエステル化合物、オキセタン化合物であって、一分子につきカチオン反応性基を少なくとも二個有するものの少なくとも一種またはそれらの混合物 3 ないし 70 重量%を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 化学線硬化性およびカチオン重合性有機物質が、ビニルエーテル基を少なくとも二個またはヒドロキシル官能化ビニルエーテルの少なくとも一個を有する固体または液体ビニルエーテルの少なくとも一種 0.5 ないし 40 重量%を含む請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】 上記組成物が、モノーまたはポリ(メタ)アクリレート of の少なくとも一種を含む遊離ラジカル硬化性成分 3 ないし 40 重量%を含む請求項 1 記載の組成物。

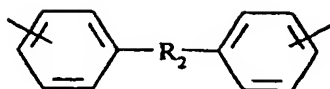
【請求項 6】 ポリエーテルポリオール成分が次式：

【化 2】



[式中、m はポリエーテルポリオールの分子量が 4000 より大きいか、または 4000 に等しくなるようなものであり、A は、(不)飽和炭素原子数 1 ないし 5 のアルキル基、エーテルまたはエステル基を有する脂肪族または芳香族置換基により置換されたビスフェノール A、ビスフェノール F、p, m, o-ビフェニル、p-, m-, o-ヒドロキノン；以下の構造：

【化 3】



(式中、 R_2 は $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $(CH_3)_2C<$ 、ならびに飽和および／または不飽和アルキル、アルコキシ、アリールオキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋の炭素原子数1ないし4の繰り返し単位1ないし100を有する脂肪族または芳香族鎖延長セグメントの少なくとも一個を表す。)のpara、metaおよびortho置換芳香族構造体から選択されたpara、metaまたはortho置換された芳香族ジオール残基を表し、 R_1 は $CH_2CH(OH)(CR_3R_4)_n-$ (式中、 n は1より大きいか、または1に等しく、 R_3 および R_4 は互いに独立して $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、飽和または不飽和直鎖または分枝鎖状炭素原子数1ないし20のアルキル基、芳香族エーテル、脂環族エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、脂肪族または芳香族エステル、シロキサンおよびカーボネート架橋を含む脂肪族または脂環族または芳香族セグメントを表す。)を表す。)を有する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 Aが、飽和または不飽和炭素原子数1ないし20のアルキル基、エーテル、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、オキシテトラメチレン、エステル、スルホン、スルホキシド、シロキサンおよびカーボネート架橋を有する直鎖または分枝鎖脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール残基である請求項6記載の組成物。

【請求項8】 Aが、脂肪族または置換脂環族ジオールまたは未置換脂環族ジオール、シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールAおよび水素化ビスフェノールFである請求6記載の組成物。

【請求項9】 Aが、芳香族環の間に柔軟なセグメントを有するビスフェノールA、ビスフェノールF、ヒドロキノン、ピフェノール、芳香族ジオールから選択された芳香族ジオール残基であり、そして R_1 が $-CH_2CH(OH)CH_2-$ である請求項6記載の組成物。

【請求項 10】 Aが、ビスフェノールAから選択された芳香族ジオール残基であり、そしてR₁が-CH₂CH(OH)CH₂-であり、mが15より大きい請求項9記載の組成物。

【請求項 11】 上記組成物が反応性ポリエーテルポリオール変性剤1ないし45重量%を含む請求項10記載の組成物。

【請求項 12】 反応性変性剤の固体または液体ポリエーテルポリオール成分が、芳香族環またはポリエステル架橋またはポリエーテル架橋を含む液体または固体ジオールまたはポリオールあるいは脂肪族、脂環族または芳香族多価アルコールの誘導体である液体または固体ジオールの少なくとも一種にブレンドされるか、分散されるか、希釈されるか、または溶解される請求項6記載の組成物。

【請求項 13】 Aが脂肪族ポリオールであり、そしてポリエーテルポリオール成分が固体または液体脂肪族ポリエーテルポリオールである請求項6記載の組成物。

【請求項 14】 カチオン重合性有機成分が、ポリグリシジル化合物または環式脂肪族ポリエポキシドまたは芳香族環含有、エポキシクレゾールノボラック含有またはエポキシフェノールノボラック含有ポリグリシジル化合物であって一分子あたり平均で少なくとも二個のエポキシ基を有するものの少なくとも一種およびビニルエーテルをベースとする樹脂の少なくとも一種からなる混合物である請求項1記載の組成物。

【請求項 15】 上記組成物が更に液体または固体ポリヒドロキシル化合物0.5ないし40重量%を含む請求項1記載の組成物。

【請求項 16】 上記ポリヒドロキシル化合物が、それらの分子中に芳香族炭素環を有する物質あるいはヒドロキシル基を少なくとも二個有するフェノール化合物またはエチレンオキシド、プロピレンオキシドと、もしくはエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドと反応するヒドロキシル基を少なくとも二個有するフェノール化合物、またはヒドロキシル基を少なくとも一個およびエポキシド基を少なくとも一個有するヒドロキシル化合物からなる請求項15記載の組成物。

【請求項 17】 上記ポリヒドロキシル化合物が、脂肪族、脂環族または未置換の脂環族基を有する請求項 15 記載の組成物。

【請求項 18】 上記ポリヒドロキシル化合物が、ポリエステル、ポリエーテル、ポリシロキサンおよび／またはポリヒドロカーボン架橋を有する脂肪族または脂環族または芳香族多価アルコールの誘導体である請求項 15 記載の組成物。

【請求項 19】 多官能性（メタ）アクリレートの少なくとも一種が平均で 2 ないし 7 個の間のアクリレート基を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 20】 a) 請求項 1 ないし 19 記載の放射線硬化性組成物を化学線で処理し、形成されるべき三次元造形品の所望の横断面積に相当する表面領域の内部で該組成物の表面に、少なくとも部分的に硬化された層を形成すること；
b) 段階（a）で製造された少なくとも部分的に硬化された層を該放射線硬化性組成物の新しい層で被覆すること；および
c) 所望の造形を有する製品が形成されるまで段階（a）および（b）を繰り返すこと；および所望により
d) 得られた製品を後硬化すること；からなる三次元造形品の製造方法。

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Class. Application No.
PCT/EP 99/01844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 G03C9/08 G03F7/027 G03F7/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 G03C G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 646 580 A (CIBA-GEIGY AG) 5 April 1995 (1995-04-05) page 28; example 20 page 29; example 21 claims 20,21	1,2, 4-11,13, 16,25, 26,28-31
A	EP 0 605 361 A (CIBA-GEIGY AG) 6 July 1994 (1994-07-06) cited in the application page 11; example 4; table 1	1-3,5,6, 17-22, 31,32
A	WO 97 38354 A (DSM N.V.) 16 October 1997 (1997-10-16) cited in the application page 18, line 6 - line 17 page 25; table 1	1-32

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *S* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 1999

Date of mailing of the international search report

30/07/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5018 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dupart, J.-M.

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 99/01844

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 822 445 A (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 4 February 1998 (1998-02-04) page 14; examples 6-8	I-32

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Search Application No

PCT/EP 99/01844

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0646580 A	05-04-1995	AU 685824 B	29-01-1998
		AU 7300394 A	30-03-1995
		CA 2132064 A	17-03-1995
		JP 7233112 A	05-09-1995
		US 5605941 A	25-02-1997
		US 5705316 A	06-01-1998
		US 5783712 A	21-07-1998
EP 0605361 A	06-07-1994	US 5783615 A	21-07-1998
		AT 151085 T	15-04-1997
		AU 658780 B	27-04-1995
		AU 5252493 A	30-06-1994
		CA 2111718 A	22-06-1994
		DE 59306034 D	07-05-1997
		ES 2100513 T	16-06-1997
WO 9738354 A	16-10-1997	JP 6228413 A	16-08-1994
		US 5476748 A	19-12-1995
		JP 9278811 A	28-10-1997
EP 0822445 A	04-02-1998	AU 2309397 A	29-10-1997
		EP 0892941 A	27-01-1999
		AU 3157997 A	05-02-1998
		CA 2211628 A	29-01-1998
		JP 10087791 A	07-04-1998

フロントページの続き

(72)発明者 レニイ, ワン

アメリカ合衆国, 91803 カリフォルニア
州, アルハンブラ, ウェスト ガーベイ
アベニュー 1801, アpartment 210

(72)発明者 トーマス ハシング, バン

アメリカ合衆国, 91201 カリフォルニア
州, グレンダール, ローズダール アベニ
ュー 1169, アpartment 110

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA13 AA18 AB20

AC08 AD01 BC13 CB21 CB41

CC20

4F213 AA21L AA32L AA39L AA44

AB04 WA25 WB01 WL02 WL12

WL23 WL25 WL95

4J036 AB02 AB09 AB10 AC01 AC05

AC08 AC09 AD01 AD08 AG03

AJ02 JA09 KA01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.